



Universidad de Valladolid



**ESCUELA DE INGENIERÍAS
INDUSTRIALES**

UNIVERSIDAD DE VALLADOLID

ESCUELA DE INGENIERIAS INDUSTRIALES

Grado en Ingeniería Química

**APLICACIÓN DE PROCESOS DE MEMBRANA
PARA LA RECUPERACIÓN DE
OLIGOSACÁRIDOS EN EXTRACTOS DE
RESIDUOS VEGETALES**

Autor:

Barazón Peña, Miriam

Tutor:

**Lucas Yagüe, Susana
Del Amo Mateos, Esther**

Departamento de Ingeniería Química y Tecnología del Medio Ambiente

Valladolid, septiembre 2024.

Resumen.

En este Trabajo de Fin de Grado se ha realizado el estudio de la recuperación de oligosacáridos presentes en la pulpa de remolacha azucarera empleando tecnología de membranas.

Para ello, se ha llevado a cabo una etapa de extracción con microondas, para obtener un extracto rico en oligosacáridos que se ha purificado por diafiltración y concentrado mediante ultrafiltración. Los experimentos a escala de laboratorio revelan que sólo se requiere una etapa de ultrafiltración con una dilución 1:3 del extracto, empleando una membrana de 3 kDa, obteniendo una concentración de oligosacáridos del 92,2 g/L en el retenido final.

El estudio tecnoeconómico, que compara el método convencional de recuperación por precipitación química con etanol frente a la ultrafiltración con membranas, demuestra el menor coste de producción de concentrado en oligosacáridos cuando se emplea ultrafiltración mediante membranas (0,24 €/kg retenido con 11,4 % materia seca) frente al método convencional (9,24 €/kg pectina húmeda con 38 % materia seca).

Palabras clave: Oligosacáridos (OS), pulpa de remolacha azucarera (SBP), microondas, ultrafiltración, diafiltración.

Abstract.

In this Final Degree Project, the recovery of oligosaccharides present in sugar beet pulp has been studied using membrane technology.

For this purpose, a microwave extraction step was carried out to obtain an extract rich in oligosaccharides, which was purified by diafiltration and concentrated by ultrafiltration. Laboratory scale experiments reveal that only one ultrafiltration step is required with a 1:3 dilution of the extract, using a 3 kDa membrane, obtaining an oligosaccharides concentration of 92.2 g/L in the final retained product.

The techno-economic study, which compares the conventional method of recovery by chemical precipitation with ethanol versus ultrafiltration with membranes, shows the lower production cost of oligosaccharide concentrate when using ultrafiltration through membranes (0.24 €/kg retained with 11.4 % dry matter) compared to the conventional method (9.24 €/kg wet pectin with 38 % dry matter).

Keywords: Oligosaccharides (OS), sugar beet pulp (SBP), microwave, ultrafiltration, diafiltration.

Índice.

1. INTRODUCCIÓN.....	10
1.1. Pulpa de remolacha azucarera.....	10
1.2. Oligosacáridos: estructura, características y aplicaciones.....	11
1.2.1. Pectina.....	12
1.2.2. Pectooligosacáridos.	14
1.3. Proceso de obtención de oligosacáridos.	14
1.3.1. Tecnologías de extracción.....	14
1.3.2. Procesos de recuperación y purificación.	21
1.4. Recuperación mediante tecnología de membranas.....	25
1.4.1. Diafiltración.....	25
1.4.2. Ultrafiltración.	26
1.4.3. Parámetros de proceso.....	28
1.4.4. Modelos de ensuciamiento de membranas.	29
1.5. Residuos potenciales para la obtención de oligosacáridos.....	31
1.6. Estudio del mercado de POS.	33
2. OBJETIVOS.....	35
3. MATERIALES Y MÉTODOS.	36
3.1. Materia prima.	36
3.2. Justificación del proceso seleccionado.....	36
3.3. Diagrama de bloques del proceso.....	37
3.4. Extracción con microondas y separación con membranas. Descripción de equipos.....	38
3.5. Experiencias de diafiltración y ultrafiltración.	41
3.6. Métodos de análisis.	41
3.7. Modelado del ensuciamiento de las membranas.....	41
4. RESULTADOS EXPERIMENTALES.....	42
4.1. Esquema del proceso realizado de diafiltración y ultrafiltración.....	42
4.2. Experiencias de diafiltración y ultrafiltración.	42
4.3. Estudio de la etapa de diafiltración.	44
4.3.1. Efecto de la concentración de extracto (dilución).....	45
4.3.2. Efecto del tamaño de membrana.....	48
4.4. Estudio de la etapa de ultrafiltración.....	48
4.4.1. Efecto de la concentración del retenido de ultrafiltración (dilución).	50

4.4.2.	Efecto del factor de concentración.	50
4.5.	Modelado de ensuciamiento de las membranas.....	52
4.5.1.	Modelado para la etapa de diafiltración.....	52
4.5.2.	Modelado para la etapa de ultrafiltración.	56
4.6.	Configuración óptima de separación.	59
5.	ESTUDIO ECONÓMICO.....	60
5.1.	Definición de escenarios.....	60
5.2.	Base de cálculo y datos para el dimensionado.....	60
5.3.	Diagramas de flujo y descripción.	63
5.4.	Resultados.	64
5.4.1.	Balances de materia y energía. Tabla de corrientes.....	64
5.4.2.	Resultados de la evaluación económica.	66
6.	CONCLUSIONES.....	72
7.	BIBLIOGRAFÍA.	74

Índice de tablas.

Tabla 1. Comparativa de composiciones de SBP (elaboración propia).....	10
Tabla 2. Comparación de rendimientos de extracción de pectina con el método convencional (elaboración propia).	16
Tabla 3. Comparación de condiciones de operación y rendimientos de extracción de pectina empleando la tecnología de ultrasonidos (elaboración propia).	19
Tabla 4. Comparación de la extracción de pectina por MAE (elaboración propia)...	20
Tabla 5. Comparación de rendimientos de extracción de pectina en función del método de extracción empleado (UAE y MAE). (elaboración propia).....	21
Tabla 6. Comparación de UF/DF según estudios realizados (elaboración propia). .	28
Tabla 7. Cantidad y composición de cadenas laterales de pectina presente en subproductos agrícolas. (Babbar et al., 2016).....	32
Tabla 8. Experimentos realizados con membranas para diafiltración y ultrafiltración (elaboración propia).	43
Tabla 9. Resultados de diafiltración. Cantidad del compuesto en el retenido respecto a la muestra inicial (elaboración propia)	44
Tabla 10. Datos de los resultados obtenidos en la ultrafiltración realizada con la membrana de 3 kDa (elaboración propia).....	49
Tabla 11. Datos del flujo inicial y de las constantes de filtración para la etapa de diafiltración utilizando la membrana de 1 kDa (elaboración propia).	53
Tabla 12. Datos de flujo inicial y de las constantes de filtración para la etapa de diafiltración utilizando la membrana de 3 kDa (elaboración propia)..	53
Tabla 13. Valor medio de flujo inicial, resistencia de membrana y resistencias de ensuciamiento para la membrana de 1 kDa (elaboración propia).....	56
Tabla 14. Valor medio de flujo inicial, resistencia de membrana y resistencias de ensuciamiento para la membrana de 3 kDa (elaboración propia).	56
Tabla 15. Datos de flujo inicial y de las constantes de filtración para la etapa de ultrafiltración utilizando la membrana de 3 kDa (elaboración propia).....	57
Tabla 16. Datos de flujo inicial medio, resistencia de membrana y resistencias de ensuciamiento para membrana de 3 kDa durante la etapa de ultrafiltración (elaboración propia).	58
Tabla 17. Reacciones en el reactor (elaboración propia).....	62
Tabla 18. Valores obtenidos del balance de materia para los flujos másicos, P y T ^a para el método de precipitación química (elaboración propia).	65
Tabla 19. Valores obtenidos del balance de materia de los flujos másicos, P y T ^a para el método de membranas (elaboración propia).....	65
Tabla 20. Costes variables (servicios auxiliares y materia prima) del método convencional (elaboración propia).	66
Tabla 21. Costes variables (servicios auxiliares y materia prima) del método de purificación por membranas (elaboración propia).....	66
Tabla 22. Coste de equipos en el proceso convencional (elaboración propia).	68
Tabla 23. Coste de equipo en el método de purificación con membranas (elaboración propia).	68

Tabla 24. Comparación del método de purificación por precipitación química con el de membranas mediante los factores de Lang (elaboración propia)..... 70

Índice de figuras.

Figura 1. Estructura de la pectina. (Voragen et al., 2003)	13
Figura 2. <i>Pectin structure</i> . (Yue et al., 2023)	13
Figura 3. Diagrama de bloques del proceso de extracción convencional. (elaboración propia)	15
Figura 4. Proceso de precipitación de la pectina/POS con alcohol (elaboración propia)	22
Figura 5. Ensuciamiento de membrana por obstrucción completa de poro.....	29
Figura 6. Ensuciamiento de membrana por obstrucción parcial del poro.	30
Figura 7. Ensuciamiento de membrana por formación de torta.....	30
Figura 8. Estimación del mercado global de oligosacáridos para los distintos continentes y países en 2030. (Fact.MR 2022, n.d.)	33
Figura 9. Tamaño del mercado global de oligosacáridos en los próximos años(Business Research, 2024)	34
Figura 10. Diagrama de bloques del proceso realizado (elaboración propia).	38
Figura 11. Microondas utilizado para el proceso de extracción (elaboración propia) (ISP – Instituto de Procesos Sostenibles de La UVA, n.d.).....	39
Figura 12. Equipo de membranas para el proceso de recuperación y purificación (elaboración propia)(ISP – Instituto de Procesos Sostenibles de La UVA, n.d.).....	40
Figura 13. Esquema del proceso de diafiltración y ultrafiltración (elaboración propia).	42
Figura 14. Comparación de las gráficas que representan los POS presentes en el retenido para los diferentes volúmenes de permeado, para la experiencia con membranas de 1 kDa (a)) y de 3 kDa (b)) (elaboración propia)	46
Figura 15. Gráfica que representa los monómeros que permanecen en el retenido para los diferentes volúmenes de permeado (elaboración propia).....	47
Figura 16. Gráfica que representa los compuestos de degradación presentes en el retenido para los diferentes volúmenes de permeado (elaboración propia).....	47
Figura 17. Gráfica que representa la cantidad de POS presente en el permeado en función del factor de concentración (elaboración propia).....	50
Figura 18. Gráfica que representa la cantidad de monómeros presentes en el permeado en función del factor de concentración (elaboración propia).	51
Figura 19. Gráfica que representa la cantidad de compuestos de degradación presentes en el permeado en función del factor de concentración (elaboración propia).	51
Figura 20. Variación del flujo de permeado en función del tiempo para las tres experiencias de diafiltración realizadas con la membrana de 1 kDa y de 3 kDa (elaboración propia).	52
Figura 21. Representaciones de la variación de la resistencia total en función del tiempo para las membranas de 1 kDa (gráfica a)) y de 3 kDa (gráfica b)) (elaboración propia).	55
Figura 22. Variación del flujo de permeado en función del tiempo para la UF-1, UF-2 y UF-3 con la membrana de 3 kDa (elaboración propia).	57

Figura 23. Variación de la resistencia total en función del tiempo para la etapa de ultrafiltración con la membrana de 3 kDa (elaboración propia).	58
Figura 24. Escenarios de separación-purificación a estudiar para realizar el análisis económico (elaboración propia).	60
Figura 25. Simulación en Aspen del método convencional de precipitación química con etanol (elaboración propia).	63
Figura 26. Simulación en Aspen del proceso de purificación mediante membranas (elaboración propia)	64
Figura 27. Representación de los costes variables (servicios auxiliares y materia prima) para el método convencional (a)) y para el método de membranas (b)) (elaboración propia).	67
Figura 28. Representación del coste de equipos para el método convencional (c)) y para el método de membranas (d))	69

1. INTRODUCCIÓN.

1.1. Pulpa de remolacha azucarera.

La pulpa de remolacha azucarera (SBP) es el subproducto que se obtiene de la extracción del azúcar de la remolacha azucarera. Se trata de un material rico en fibras, polisacáridos, celulosa, hemicelulosa y pectina (Azucarera, n.d.) que se emplea tradicionalmente para alimentación animal. Cada año en Europa se generan alrededor de 13 millones de toneladas de SBP (del Amo-Mateos et al., 2022). Castilla y León es uno de los lugares de mayor producción de remolacha azucarera en España. En España se contabilizan 3.797 explotaciones de cultivo de remolacha azucarera, estando en Castilla y León el 58% de estas explotaciones. (Remolacha Azucarera., 2024)

El proceso de producción de azúcar a partir de remolacha consta de varias etapas. El primer paso trata de la limpieza y separación de la remolacha azucarera, eliminando raíces y hojas y realizando el lavado de la remolacha. Después, la remolacha se parte y se somete a molienda para la extracción de su jugo. La pulpa resultante se separa del jugo de la remolacha. El siguiente paso consiste en clarificar y eliminar las impurezas del jugo. El jugo se concentra y se somete a un proceso de cristalización para obtener cristales de azúcar, que se secan y envasan para la venta.

La composición de la pulpa trata de 20-25% de celulosa, 20-30% de hemicelulosa, 15-30% de pectina y 10-15% de proteína. (del Amo-Mateos et al., 2022)

La pulpa de remolacha es rica en minerales como el potasio, el magnesio, el calcio y el hierro. También contiene vitaminas B y C. Aun así, la composición de la pulpa de remolacha varía en función del método de extracción utilizado y del tratamiento posterior. En la Tabla 1 se muestra un estudio comparativo de las composiciones medias de SBP según algunos estudios. Como se refleja en esos estudios, los dos componentes mayoritarios son el arabinano y el glucano, aunque presentan porcentajes elevados de galacturano y proteína.

Tabla 1. Comparativa de composiciones de SBP (elaboración propia).

	(del Amo-Mateos et al., 2022)	(Martínez et al., 2010)	(Bellido et al. 2005)
Arabinano	25,8 ± 1,4	17,5	21,8 ± 2,1
Glucano	19,9 ± 0,5	20,1	20,3 ± 1,9
Galacturonano	10,0 ± 0,2	21	N.P.
Proteína	10,6 ± 0,6	10,8	7,4 ± 0,01
Cenizas	10,0 ± 0,3	4,9	3,4 ± 0,2
Extractivos en agua y etanol	9,1 ± 1,0	N.P.	N.P.
Galactano	6,7 ± 0,2	5,3	9,5 ± 0,8

N.P.: No proporcionado

Atendiendo a su composición, la pulpa separada se puede emplear para diversos usos, el más común es como alimentación animal (Münnich et al., 2017). En la industria alimentaria se utiliza como componente alimenticio para aumentar la fibra en algunos alimentos. También es usada como fertilizante orgánico para enriquecer el suelo y mejorar la calidad del suelo. Otro campo de aplicación es en la industria farmacéutica, como suplemento en fibra y como propiedades prebióticas, que aumentan el crecimiento de bacterias beneficiosas en el intestino. En la actualidad, debido a su elevado porcentaje en polisacáridos de arabinosa, glucosa, galactosa y ácido galacturónico, resulta de gran interés la obtención de pectooligosacáridos, ya que, a parte de sus propiedades prebióticas, también se usan en la industria farmacéutica, en la industria alimentaria y en la formulación de productos agrícolas.

Un uso menos común, es en la producción de biogás, ya que la fermentación anaeróbica de la pulpa de remolacha produce biogás.

1.2. Oligosacáridos: estructura, características y aplicaciones.

Los oligosacáridos son carbohidratos formados por azúcares simples, que son los monosacáridos. Los monosacáridos son moléculas más sencillas con fórmula general $(CH_2O)_n$.

Los oligosacáridos se componen de entre 3 a 10 monosacáridos y se encuentran unidos por enlaces glucosídicos, que se tratan de enlaces covalentes (Mariana Galambi 2023, n.d.). Los oligosacáridos pueden ser lineales o ramificados, es decir, estar unidos en cadena simple o ramificadas lineales.

Los oligosacáridos pueden encontrarse en residuos agroalimentarios como pulpa de remolacha azucarera, la cual es rica en pectina; residuos de cáscara de cítricos; bagazo de caña de azúcar, etc.

En cuanto a las propiedades de los oligosacáridos, estos son solubles en agua ya que poseen grupo hidroxilo (-OH) que interactúan de manera favorable con las moléculas de agua. También son resistentes a las altas temperaturas y presentan la característica de higroscopicidad, es decir, capaces de absorber humedad del ambiente. (Chen et al., 2024)

Algunos de los tipos más comunes de oligosacáridos son:

- Fructooligosacáridos (FOS): formados por cadenas de fructosa y con una molécula de glucosa en el extremo. Se encuentran en plantas como cebolla, plátano, ajo, etc. Actúan como prebióticos.
- Galactooligosacáridos (GOS): están formados por cadenas de galactosa unidas a una molécula de glucosa. Presentes en productos lácteos y se encargan de la mejora de la salud digestiva.

- Xilooligosacáridos (XOS): formados por uniones de unidades de xilosa. Derivan de vegetales y promueven el crecimiento de bifidobacterias, que mejoran la salud gastrointestinal y son antioxidantes.
- Pectooligosacáridos (POS): están formados por ácidos galacturónicos, entre otros. Se extrae de la pulpa de remolacha azucarera, cáscaras de cítricos, etc. Promueven la salud digestiva y fortalecen el sistema inmunológico. De este tipo de oligosacáridos, se hablará más profundamente en este proyecto.
(Belorkar, Gupta., 2016)

Los oligosacáridos tienen una amplia gama de aplicaciones, de las cuáles hablaremos según las diferentes industrias en las que se tratan:

- Industria alimentaria: Pertenecen los oligosacáridos que actúan como prebióticos, promoviendo el crecimiento de bacterias beneficiosas en el intestino. También se usan como edulcorantes con bajo índice glucémico y como estabilizantes y espesantes mejorando la textura de los alimentos. A parte de utilizarse como prebióticos, también se utilizan como fuente de energía en forma de ATP (trifosfato de adenosina) (Mariana Galambi 2023, n.d).
- Industria farmacéutica: Algunos oligosacáridos, como los POS, se usan como suplementos para mejorar y reforzar el sistema inmunológico.
- Alimentación animal: Se utilizan como aditivos en piensos de animales (Chen et al., 2024).
- Industria cosmética: Se utilizan como hidratantes, ya que los oligosacáridos tienen la capacidad de retener agua. También ayudan a reducir la inflamación e irritaciones cutáneas, a la reparación de la piel, y estimulan la síntesis de colágeno que ayuda a reducir la aparición de arrugas.

1.2.1. Pectina.

La pectina es un polisacárido que se encuentra en las células vegetales, en las paredes de frutas y plantas como en la pulpa de remolacha azucarera (SBP), cáscara de manzanas, de cítricos, etc. La pectina está formada por cadenas de ácido galacturónico unidas por enlaces glicosídicos. También contiene otros azúcares como arabinosa y ramnosa (Voragen et al., 2009). En la Figura 1 se muestra la estructura de la pectina.

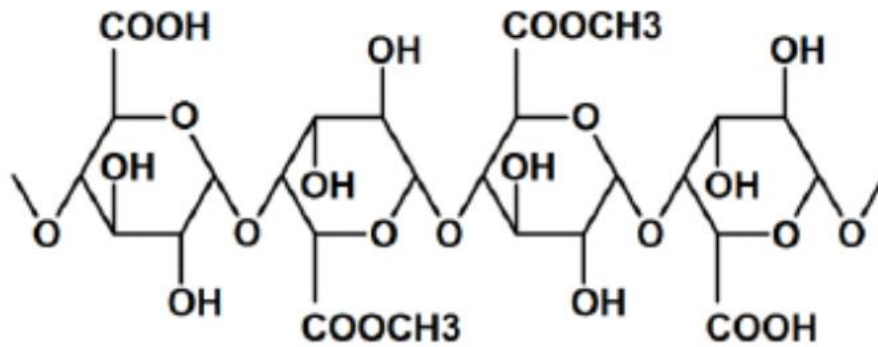


Figura 1. Estructura de la pectina. (Voragen et al., 2003)

Este polisacárido está compuesto de entre 300-1000 unidades de sacáridos como ácido D-galacturónico (GalA). En su estructura, mostrada en la Figura 2, se distinguen diferentes regiones: ramnogalacturonano I (RG-I), ramnogalacturonano II (RG-II) y homogalacturonano (HG). La presencia de unidades de ramnosa y alto contenido en arabinano y galactano indican que la pectina presente en la SBP corresponde principalmente con la región RG-I. La región RG-I consiste en cadenas de ácido galacturónico (GalA) con enlaces $\alpha 1,4$ y ramnosa, con cadenas laterales de arabinosa y galactosa (del Amo-Mateos et al., 2024). En la Figura 2 se muestra la división de estas regiones.

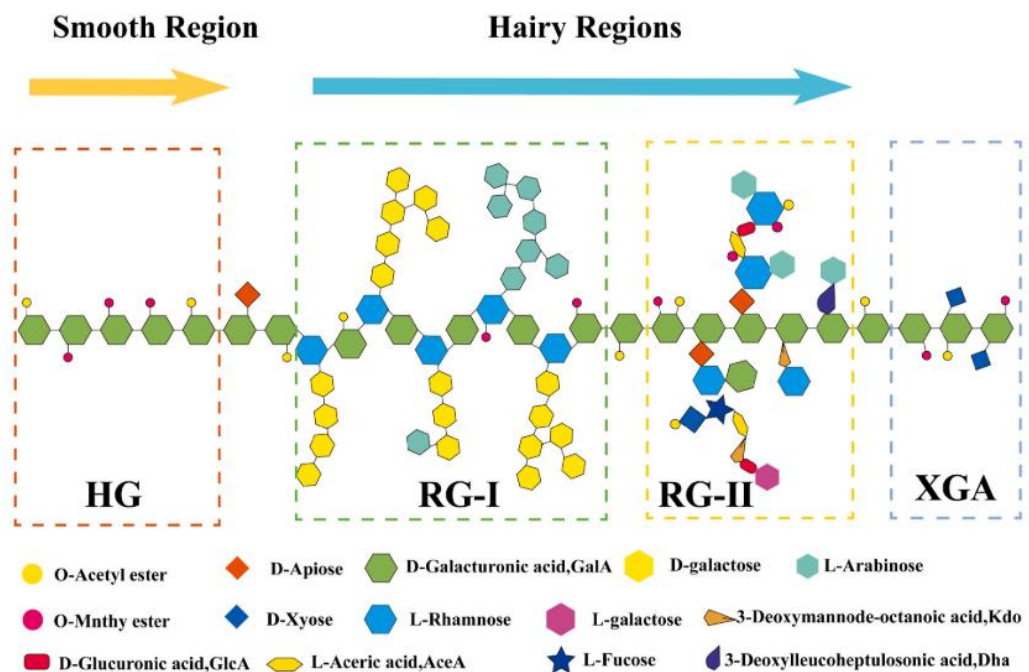


Figura 2. Pectin structure. (Yue et al., 2023)

La pectina tiene una amplia gama de aplicaciones, entre las que se encuentran:

- Industria alimentaria: se utiliza como espesante, gelificante, para mejorar la textura y para una mejor retención de agua, en elaboración de productos alimentarios como mermeladas, productos lácteos, bebidas, etc. (del Amo-Mateos et al., 2024)
- Industria farmacéutica: Se utiliza como estabilizante y en productos de cuidado personal. También ayuda a reducir los niveles de colesterol.
- Alimentación animal: Como espesante y estabilizante en el pienso de alimentación animal. (Voragen et al., 2009).

1.2.2. Pectooligosacáridos.

Los pectooligosacáridos (POS) son oligosacáridos derivados de la pectina, de la región RG-I. Su estructura consiste en una cadena principal formada por ácido D-galacturónico con ramificaciones que contienen arabinosa (enlaces α -1,5), galactosa (enlaces α -1,4) y ramnosa. Algunos de los azúcares presentes en los POS son los arabinooligosacáridos (AraOS), oligogalacturónidos (OGalA), galactooligosacáridos (GalOS) y ramnooligosacáridos (RhaOS). (del Amo-Mateos et al., 2024)

Los pectooligosacáridos se obtienen principalmente a partir de algunas materias primas vegetales como pulpa de remolacha azucarera (SBP), remolacha roja y de cáscaras de cítricos y manzanas.

En este proyecto se hablará de alguno de los métodos de extracción de POS, tanto del convencional, basada en la extracción del POS con solventes ácidos, como de las nuevas tecnologías, como son la extracción por ultrasonido y por microondas.

Los pectooligosacáridos presentan una alta solubilidad en el agua y tienen propiedades gelificantes y emulsionantes, lo cual supone un aumento en sus aplicaciones. Entre algunas de estas aplicaciones se encuentran, en la industria alimentaria, como prebióticos ya que suponen el crecimiento de *Lactobacillus rhamnosus* y *Bifidobacteria longum*, que son bacterias beneficiosas para la salud., como agente texturizante, antioxidante y edulcorante; en la industria cosmética, ya que los POS pueden actuar como humectantes, hidratando la piel. Los POS pueden estimular el colágeno de la piel, ayudando a reducir la aparición de arrugas, y para la regeneración y reparación de la piel; en la salud y nutrición, los POS pueden ayudar a regular el nivel de azúcar en sangre y refuerzan el sistema inmunológico. (del Amo-Mateos et al., 2022).

1.3. Proceso de obtención de oligosacáridos.

1.3.1. Tecnologías de extracción.

Para la extracción de los oligosacáridos podemos hablar del método convencional y de las nuevas tecnologías.

1.3.1.1. Convencional.

La extracción convencional de pectina implica el uso de soluciones ácidas y la aplicación de calor para producir la extracción de la pectina de la materia prima vegetal. Para comenzar con este proceso, se seleccionan los productos agroalimentarios o materias primas a utilizar y se trituran para obtener la pulpa de estos. La pulpa extraída se mezcla con agua y se calienta a una temperatura alrededor de 80-90°C. Después, se añade ácido tartárico o cítrico para que el pH de la mezcla sea ácido. La mezcla se agita de manera regular y se mantiene a una temperatura constante durante unas horas. El proceso se basa en que los ácidos y las altas temperaturas rompen las uniones entre las moléculas de los oligosacáridos con otros compuestos. (Montilla et al., 2015).

La siguiente etapa es la filtración para separar la pulpa (sólido agotado) del extracto rico en pectina, que se trata con enzimas y carbón activo para eliminar impurezas. Después se somete a un proceso de secado, donde se obtiene la pectina en polvo (Hamidon et al., 2017). El diagrama de bloque que explica este proceso se representa en la Figura 3:

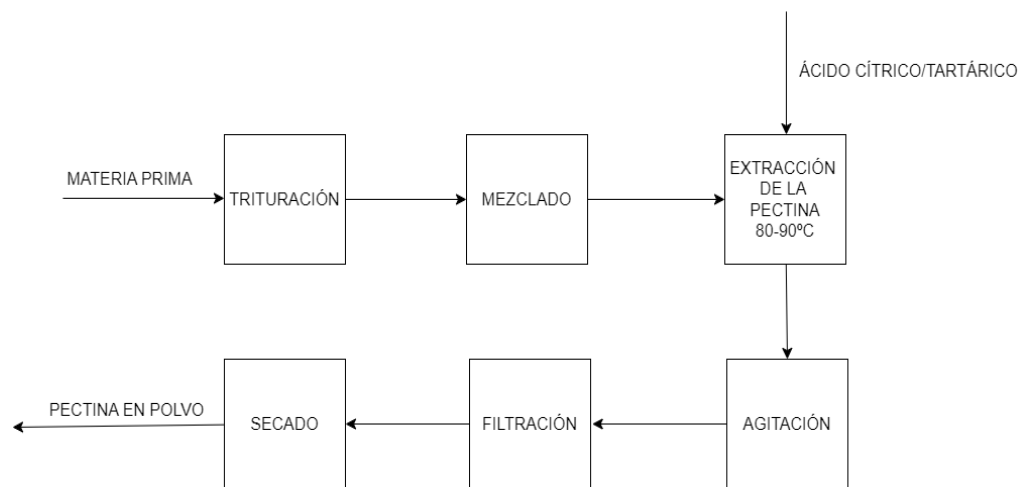


Figura 3. Diagrama de bloques del proceso de extracción convencional. (elaboración propia)

Las condiciones de operación pueden variar dependiendo del tipo de material a extraer, pero algunos de los parámetros que influyen en la etapa de extracción convencional son:

- **Tipo de ácido a utilizar:** suele utilizarse ácido cítrico debido a su seguridad y eficacia.
- **Concentración del ácido:** Para extracciones de pectina basta con el uso de concentraciones bajas en el orden de 0,1-1% (w/v).

- **Temperatura:** Puede variar de 25 a 100 °C, según lo sensible al calor que sea el compuesto a utilizar, y evitando la degradación de productos.
- **Tiempo de extracción:** Puede ser de 30 minutos a 6 horas, en función de la facilidad o resistencia de la extracción del material.
- **Relación sólido-líquido:** una relación baja, de 1:10 a 1:20 g/ml, para concentraciones más bajas de extracto. Una relación alta, de 1:20 a 1:50 g/ml, para materiales que requieren más solvente para la extracción.
(Zegada et al., 2015)

En la Tabla 2 se muestra una recopilación de los principales parámetros de operación y rendimientos obtenidos para la extracción convencional de pectina a partir de diferentes residuos agroalimentarios.

Tabla 2. Comparación de rendimientos de extracción de pectina con el método convencional (elaboración propia).

Materia prima	Temperatura (°C)	Tiempo de extracción (min)	Rendimiento (g pectina/100 g materia prima)	Referencia
Pulpa de manzana	90	15	38,91 %	(Dranca et al., 2021)
Cáscara de vaina de cacao	95	95	8,00 %	(Muñoz-Almagro et al., 2019)
Cáscara de pomelo	88	141	39,13 %	(Liew et al., 2018)
Pulpa de café	80	30	14,60 %	(Reichembach - Petkowicz et al., 2020)

De la Tabla 2 se deduce que. el mayor rendimiento de extracción de pectina se consigue para cáscaras de cítricos, en este caso pomelo, y para pulpa de manzana.

1.3.1.2. Hidrotérmica (Hot Water Extraction, HWE).

Este tratamiento consiste en mezclar agua caliente a 90° durante 60 minutos con la materia prima. Después se calienta la mezcla y se filtra y centrifuga. Se deja enfriar y se añade etanol al 96% para precipitar la pectina (Gharibzahedi et al., 2019).

Las condiciones de operación de este método dependen de diferentes parámetros como:

- **Temperatura:** Se suelen utilizar altas temperaturas para calentar el agua, de hasta 240 °C.
- **Tiempo de extracción:** suele estar entre 15-90 minutos.

- **Presión:** se aplica presiones a altas temperaturas para la hidrólisis.

1.3.1.3. Hidrólisis enzimática.

En la hidrólisis enzimática se emplean enzimas como la peptinasa que producen la ruptura de los enlaces glucosídicos. Se produce a temperaturas más bajas y pH neutro. Aun así, las enzimas son más caras y necesitan más tiempo. Uno de los ejemplos de utilización es en la obtención de pectina a partir de la pulpa de remolacha azucarera o cáscaras de cítricos (Yan et al., 2022).

Las condiciones de operación de este método dependen de diferentes parámetros como:

- **pH:** suele encontrarse en un rango neutro, entre 6 y 8.
- **Temperatura:** suele estar entre 40°C y 60°C, aunque varía según el tipo de enzima y de sustrato.
- **Enzima:** cada enzima tiene un rango óptimo de pH y temperatura, por lo que es importante elegir una enzima adecuada.

1.3.1.4. Nuevas tecnologías.

Dentro del ámbito de las nuevas tecnologías de extracción, se encuentran la extracción asistida por ultrasonido y la extracción con microondas.

- **Extracción asistida por ultrasonido (Ultrasound-Assisted Extraction, UAE):** Se trata de un método de extracción de compuestos a partir de una matriz sólida o líquida, utilizando transductores ultrasónicos para generar ondas de alta y baja frecuencia que se transmiten en un medio líquido. Se crean ciclos de baja y alta presión alternados dando lugar a la cavitación acústica. Se eligen frecuencias y longitudes de onda para realizar una extracción sólido-líquido.

En la cavitación, primero surge la expansión de las burbujas y después la compresión, donde las burbujas colapsan debido a una presión negativa sobre el líquido. Las fuerzas resultantes de la cavitación rompen los enlaces y permiten la liberación de los oligosacáridos. (Hielscher, 2024)

Es un método de extracción selectivo, que proporciona altos rendimientos, con bajos tiempos de extracción y con menor consumo de energía y disolvente (Arauzo et al., 2020).

Las condiciones de operación de este método son muy importantes para optimizar el proceso y obtener mejores resultados. Algunos de estos parámetros son:

- **Frecuencia de ultrasonido:** se refiere a la velocidad a la que se propagan las ondas, que suele oscilar entre 20 kHz a 40 kHz.

Frecuencias más bajas tienden a generar cavitación más intensa y puede ser más efectiva, pero también pueden generar más calor, por lo que conviene encontrar un equilibrio (Spinella et al., n.d.).

- **Potencia de ultrasonido:** es la energía transmitida por ondas ultrasónicas. Puede ir desde pocos vatios hasta cientos de vatios. Potencias más altas pueden aumentar la eficiencia de extracción, pero también pueden causar un calentamiento excesivo, lo cual puede ser más perjudicial para algunos compuestos sensibles al calor.
- **Tiempo de extracción:** El tiempo de extracción puede variar desde unos minutos hasta varias horas. Hay que buscar un tiempo óptimo ya que tiempos cortos pueden no ser suficientes para extraer los compuestos, mientras que tiempos largos pueden aumentar la degradación de los productos. (Torres-Valenzuela et al., 2020)
- **Temperatura:** Suele estar entre 20°C y 80°C. Normalmente las temperaturas entre moderadas y altas mejoran la eficiencia de extracción, pero es mejor evitar las temperaturas altas ya que pueden degradar los productos y elevar el coste del proceso.
- **Disolventes:** Es recomendable utilizar disolventes, preferiblemente ácidos, ya que mejoran la solubilidad y reduce el tiempo de extracción.
- **Relación sólido - líquido:** Puede variar desde 1:5 hasta 1:50, en relación peso/volumen. Una mayor proporción de solvente puede mejorar la extracción, pero también puede diluir los compuestos extraídos.

En la Tabla 3 se muestra el trabajo de investigación de Chemat et al. (2011) se muestra una recopilación de las condiciones de extracción y rendimientos de extracción de pectina/POS, a partir de diferentes materias primas.

Tabla 3. Comparación de condiciones de operación y rendimientos de extracción de pectina empleando la tecnología de ultrasonidos (elaboración propia).

Materia prima	Compuesto extraído	Temperatura (°C)	Frecuencia (kHz)	Tiempo de extracción (min)	Rendimiento (%)
Cebolla	Contenido Fenólico total	25	35	30	35
Cítricos y miel	Linalool	20	40	30	80
Vainas de vainilla	Vanilina	30	22,4	60	77,8
Cáscara de coco	Contenido Fenólico	30	25	15	N.P.

N.P.: No proporcionado.

Se puede observar que el mayor rendimiento de extracción se da en cítricos, con una mayor frecuencia que en otros experimentos. Si comparamos con el método convencional (Tabla 2), se puede observar que es más eficiente la extracción por ultrasonidos ya que se realiza en menores tiempos de extracción y empleando temperaturas más bajas.

- **Extracción asistida por microondas (Microwave-Assisted Extraction, MAE):** Se trata de una técnica de extracción de compuestos que utiliza recipientes cerrados donde se deposita el compuesto y se calienta sobre el punto de ebullición atmosférico. Se utilizan altas temperaturas, de manera que disminuye la viscosidad del compuesto y aumenta su solubilidad (Milestone, 2024).

Las condiciones de operación por microondas incluyen varios parámetros que pueden variar dependiendo del tipo de muestra a utilizar, algunos de estos parámetros son:

- **Potencia de microondas:** Puede variar desde 100 W a miles de vatios.
- **Tiempo de extracción:** Puede variar de pocos minutos a cientos de minutos, dependiendo de la extracción deseada.
- **Temperatura:** Suele estar entre 50 °C y 200 °C, pero hay que escoger una óptima para evitar la degradación de los compuestos.
- **Disolventes:** Dependiendo de la polaridad del compuesto, puede ser agua, etanol, metanol, etc.

Se trata de una técnica rápida y eficiente. En estudios publicados por Prakash Maran et al. (2014), se comparan las propiedades de la

pectina extraída por extracción convencional y por microondas de residuos de manzana, cuya conclusión es que la pectina extraída por MAE tenía mayor rendimiento, pureza y solubilidad, y el tiempo de extracción en este método es menor. Otro estudio publicado por Canteri-Schemin et al. (2005) en el cual se evaluaron parámetros como la relación sólido-líquido, la concentración de ácido cítrico y el tiempo de extracción, en la extracción de pectina de manzana mediante MAE, dando como resultado una alta pureza y rendimiento en bajos tiempos.

En la Tabla 4, se muestra una comparativa de diferentes estudios en los que se extrae la pectina por MAE en diferentes condiciones de operación a partir de distintas materias primas.

Tabla 4. Comparación de la extracción de pectina por MAE (elaboración propia).

Materia prima	Temperatura (°C)	Ácido utilizado	Tiempo de extracción (min)	Rendimiento	Referencia
Pulpa de remolacha	60	HCl	3-20	12%	(Fishman et al., 2008)
Corteza de melón	60	HCl	1-3	25,8%	(Prakash Maran et al., 2014)
Cáscara de limón	75	HNO ₃	1-3	9,71%	(Karbus et al., 2021)
Piel de kiwi	75	HCl	1-3	17,97%	(Karbus et al., 2021)

Se puede observar que el mayor rendimiento, que es con la corteza de melón, se da a una menor temperatura que en otros casos. Si se compara con el método convencional, se puede observar que con MAE los tiempos de extracción son menores.

En la Tabla 5 se comparan las nuevas tecnologías de extracción, viendo los diferentes rendimientos obtenidos en estudios realizados:

Tabla 5. Comparación de rendimientos de extracción de pectina en función del método de extracción empleado (UAE y MAE). (elaboración propia)

Fuente	Método de extracción	Temperatura (°C)	Tiempo de extracción (min)	Rendimiento	Referencia
Cáscara de cítricos	MAE	80	15	15,79%	(Kute et al., 2020)
Pulpa de manzana	MAE	90	1,5	38,06%	(Dranca et al., 2021)
Cáscara de papaya	MAE	50	2,3	25,41%	(Prakash Maran et al., 2013)
Cáscara de uva	UAE	67	28	27,34%	(Wang et al., 2015)
Piel de higo	UAE	70	25	8,74%	(Gharibzahedi et al., 2019)
Piel de higo	MAE	90	3.5	9,26%	(Gharibzahedi et al., 2019)

Se puede llegar a la conclusión de que la extracción por microondas es más eficiente que la UAE, ya que tiene mayores rendimientos en menor tiempo de extracción.

El microondas puede calentar en menor tiempo la materia prima a extraer, lo que acelera la liberación de pectina. Además, la extracción con microondas permite preservar mejor las propiedades funcionales y nutricionales de la pectina, ya que se requiere menos tiempo de extracción y se evita la degradación de este polisacárido. Por otro lado, la extracción convencional con ácidos puede ser más agresiva y contaminante. En resumen, la extracción de pectina mediante microondas es una opción más eficiente, rápida y respetuosa con el medio ambiente y permite conservar mejor las propiedades funcionales de la pectina en comparación con la extracción convencional con ácidos y con ultrasonidos.

1.3.2. Procesos de recuperación y purificación.

1.3.2.1. Precipitación de pectina/POS con alcohol.

Es una técnica utilizada para la separación y purificación de proteínas, ácidos nucleicos u oligosacáridos, entre otros. Se basa en la capacidad del alcohol para disminuir la solubilidad de estos compuestos ya que reduce la cantidad de agua presente, facilitando así su separación. Se trata de un método sencillo y eficiente, pero pueden aparecer impurezas y requiere una eliminación y recuperación segura del alcohol. Los alcoholes que se suelen utilizar son etanol o isopropanol. (Miranda, n.d.)

El procedimiento para realizar la precipitación con alcohol se puede ver en la Figura 4:

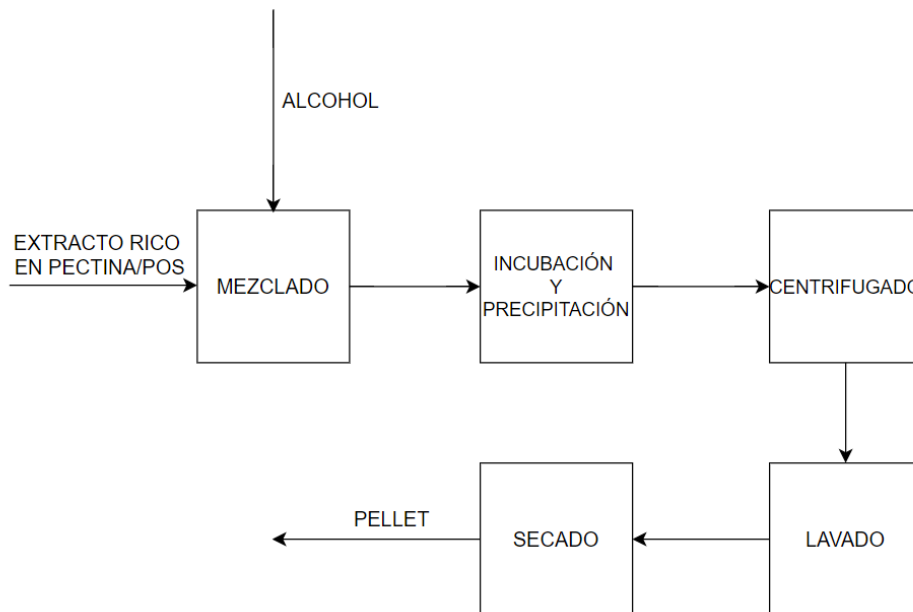


Figura 4. Proceso de precipitación de la pectina/POS con alcohol (elaboración propia)

La precipitación con alcohol requiere unas condiciones óptimas, que dependen de diferentes parámetros:

- **Concentración de la solución:** La concentración de la solución debe ser adecuada para que el compuesto precipite y se separe del líquido sobrenadante.
- **pH:** se debe escoger un pH adecuado para mejorar el precipitado y la pureza del producto final.
- **Temperatura:** varía según el compuesto, pero suele estar entre 20 °C y 30 °C.
- **Adición de alcohol:** se recomienda agregar al menos dos o tres volúmenes de etanol al 95%, pero depende del compuesto.
- **Tiempo de incubación:** hay que dejar un tiempo de incubación adecuado para permitir la formación del precipitado.
- **Lavado y secado:** el precipitado debe ser lavado y secado para eliminar impurezas y obtener el producto final en su forma pura. (Torrestiana et al., n.d.)

Se han observado diferentes estudios, como el de del Amo-Mateos et al, (2022), en el que sometió un extracto pre-hidrolizado de la pulpa de remolacha azucarera a dos métodos de precipitación diferentes:

- **Método en un solo paso:** En el cual se mezclaron 100 ml de extracto y 100 ml de etanol al 96% (v/v), obteniendo pectina y el sobrenadante. Se obtuvo un resultado de un peso molecular de 488 kDa y un rendimiento del 20%.
- **Método en dos pasos:** Primero se precipitó el extracto con un volumen de etanol al 96%, obteniendo el primer precipitado y sobrenadante.

El sobrenadante obtenido en la primera etapa, se volvió a precipitar con dos volúmenes de etanol, obteniendo un segundo precipitado y sobrenadante. Por último, el segundo sobrenadante obtenido se precipitó con tres volúmenes de etanol, obteniendo el tercer precipitado y sobrenadante.

Lo resultados obtenidos fueron:

- El primer precipitado tenía un peso molecular de 474 kDa y un rendimiento del 10,4%.
- El segundo precipitado tenía un peso molecular de 523 kDa y un rendimiento del 8.6%.
- En el tercer precipitado, se obtuvo un rendimiento del 1.6%.

En conclusión, se puede observar que, al aumentar la dosis de etanol, en la precipitación por pasos, aumenta el contenido de azúcares neutros y disminuye el contenido de galacturonano.

No se han encontrado investigaciones experimentales para datos de POS obtenidos mediante el método de precipitación con alcohol debido a que es un método poco eficiente para la recuperación de pectina RG-I, particularmente para la arabinosa.(del Amo-Mateos et al., 2022)

1.3.2.2. Membranas.

Las membranas consisten en barreras semipermeables que se utilizan para la separación y purificación de compuestos. Permiten el paso selectivo de partículas, que puede ser en función de su tamaño, carga eléctrica o afinidad química. El principio de funcionamiento consiste en el paso de las moléculas más pequeñas a través de la membrana, de tal manera que permite purificar el fluido. (Alfa Laval, n.d.)

Por ejemplo, para la separación de la pectina, la membrana permite el paso de los componentes más pequeños como agua y azúcares, y retiene los componentes más grandes como la pectina y oligosacáridos.

Este proceso presenta varias ventajas frente a la precipitación con alcohol, como mayor pureza de la pectina recuperada, menor uso de productos químicos y energía, y mayor selectividad. Aunque el proceso de membranas tiene algunas limitaciones como el ensuciamiento, ya que la acumulación de material en los poros reduce su vida útil y eficacia, aumentando el tiempo de separación (Universitario et al., n.d.).

Existen diferentes tipos de criterios para clasificar las membranas, algunos tipos son:

Según su naturaleza:

- Membranas naturales: están formadas por material biológico, produciendo una menor contaminación de desechos, pero su vida útil también es menor.
- Membranas sintéticas: Pueden ser metálicas, cerámicas, poliméricas, entre otras. Pueden tener una vida útil mayor que las naturales.

Según su estructura:

- Membranas porosas: el tamaño de poro oscila entre 0,1-10 micrómetros. La separación se realiza en función del tamaño molecular y el tamaño de poro. La fuerza impulsora responsable del flujo de permeado es una diferencia de presión. Se utiliza para eliminar partículas grandes y bacterias, en aplicaciones como el tratamiento de aguas o industria farmacéutica. Se suelen utilizar para microfiltración y ultrafiltración.
- Membranas densas/no porosas: Son estructuras sin poros formadas por una película densa a través de la cual las sustancias permeantes se transportan por difusión bajo un gradiente de presión, concentración o eléctrico. En este proceso, los componentes de la solución se disuelven en la membrana y se difunden a través de ella. Este tipo de membranas se utiliza comúnmente en procesos de nanofiltración, con tamaños de poro entre 0,001 y 0,01 micrómetros, para la eliminación de iones y compuestos orgánicos. Asimismo, se emplean en procesos de ósmosis inversa, con tamaños de poro menores a 0,001 micrómetros, en aplicaciones como la desalinización del agua.
- Laminares: se colocan en placas horizontales separadas por espaciadores permeables que dirige el flujo. Tienen baja relación superficie/volumen y requieren de una filtración preliminar para eliminar sólidos en suspensión.
- Tubulares: se colocan las membranas en el interior de carcasas cilíndricas. No requieren filtración previa.
- En espiral: se enrolla un conjunto de membranas planas separadas entre sí por capas que transportan la disolución. Tienen mayor superficie de trabajo pero son más difíciles de limpiar. Suele usarse para procesos de ósmosis inversa.
(Condorchem Enviro Solutions, n.d.)
(IAgua, n.d.)

Para la separación de pectina y POS se van a estudiar dos tipos de procesos de membranas:

- **Ultrafiltración:** se trata de un proceso de separación y concentración de moléculas y partículas suspendidas. La

separación se produce a través de una membrana (Laura F. Zarza). En este método, el volumen de muestra no es constante ya que no se añade solvente de manera continua.

Las membranas de ultrafiltración suelen tener un tamaño de poro en el rango de 0,001 a 0,1 micrómetros.

El peso molecular de corte (MWCO) en las membranas de ultrafiltración varía entre 1000 a 500.000 Daltons, lo que significa que, las moléculas con un peso molecular mayor al MWCO quedarán retenidas, y las de menor peso molecular pasarán a través de la membrana.

La presión transmembrana (TMP) empleada en la ultrafiltración suele ser baja, de entre 1 a 10 bar. La presión se selecciona en función de la viscosidad del fluido y del diseño del sistema de ultrafiltración.

Las membranas están hechas de materiales poliméricos como polisulfona (PS), fluoruro de polivinilideno, poliacrilonitrilo, celulósicos, alifáticos y poliimidas.(Galanakis et al., 2019

- **Diafiltración:** Es como la ultrafiltración pero añadiendo de manera continua un solvente para lavar y eliminar impurezas, de tal manera que el volumen del retenido es constante. Las condiciones de tamaño de poro, peso molecular de corte y TMP, son las mismas que se utilizan en el proceso de ultrafiltración, ya que ambos métodos se diferencian en el objetivo por lo que se emplea cada uno y en cómo se realiza el proceso.

Las aplicaciones del uso de membranas son variadas, entre ellas se encuentra, para el tratamiento de aguas, purificando y desalinizando el agua para el consumo humano; en la industria alimentaria, para la purificación de proteínas; en la industria farmacéutica y en procesos industriales para la recuperación y reciclaje de productos químicos.

1.4. Recuperación mediante tecnología de membranas.

Se basa en la utilización de membranas semipermeables para separar y purificar sustancias en diferentes aplicaciones industriales.

1.4.1. Diafiltración.

La diafiltración consiste en la separación y purificación de los compuestos en disolución, utilizando una membrana. Se utiliza para la limpieza de impurezas, sales u otros compuestos no deseados de bajo peso molecular. En diafiltración, el volumen de la solución se mantiene constante, ya que se añade solvente según sale el permeado. La membrana separa en dos corrientes, el permeado y el retenido.

Algunas de las ventajas del uso de diafiltración son:

- Menor daño al producto
- Alta eficiencia, eliminando moléculas no deseadas.
- Producto final de gran calidad, ya que no es necesario el uso de aditivos, pues la separación se realiza por tamaño de partículas.
- Alta flexibilidad: Se puede usar con gran cantidad de compuestos.

Entre las desventajas del uso de membranas:

- Puede tratarse de un proceso lento y requiere mucho tiempo experimental.
- Mantenimiento de membranas, ya que requieren limpieza y remplazamiento regular.

Se utiliza diafiltración antes de la ultrafiltración con el fin de eliminar componentes de bajo peso molecular que pasan a través de la membrana, es decir, separa las impurezas y compuestos no deseados.

Entre sus aplicaciones se encuentran la purificación de proteínas en la industria alimentaria y farmacéutica; y recuperación de productos químicos en la industria y desalación y potabilización de agua.

(BHP Blog, n.d.)

Por ejemplo, para el caso de la pectina y los POS, se quiere separar estos compuestos de otros componentes en solución como son los azúcares simples (monosacáridos) o los compuestos de degradación, de menor tamaño molecular. La membrana permite el paso de los componentes más pequeños como el agua y los azúcares (permeado) y retiene los componentes más grandes, como la pectina y los POS. El tamaño de poro de membrana puede variar de 1 kDa a 100 kDa. La elección del tamaño de poro se elige en función de las características de la solución y de la calidad que se quiere obtener en la pectina.

Comparando este método frente a los convencionales, como la precipitación con alcohol, se puede observar que se obtiene una mayor pureza de la pectina, mayor eficiencia y uso de menos productos químicos (Muñoz-Almagro et al., 2020). Pues la precipitación se trata de un método no selectivo, ya que, a parte de la pectina, se precipitan otros compuestos como azúcares. (del Amo-Mateos et al., 2022)

1.4.2. Ultrafiltración.

La ultrafiltración consiste en la separación de compuestos según su tamaño o peso molecular, utilizando membranas. Su objetivo es separar y concentrar moléculas y partículas suspendidas de una solución. La separación dependerá del tamaño de poro de la membrana. En ultrafiltración, el volumen no es constante, sino que disminuye.

Las membranas de ultrafiltración suelen tener un tamaño de poro en el rango de 0,001 a 0,1 micrómetros.

El peso molecular de corte (MWCO) en las membranas de ultrafiltración varía entre 1000 a 500.000 Daltons, lo que significa que, las moléculas con un peso molecular mayor al MWCO quedarán retenidas, y las de menor peso molecular pasarán a través de la membrana.

La presión transmembrana (TMP) empleada en la ultrafiltración suele ser de baja, de entre 1 a 10 bar. La presión se selecciona en función de la viscosidad del fluido y del diseño del sistema de ultrafiltración.

Las membranas están hechas de materiales poliméricos como polisulfona (PS), fluoruro de polivinilideno, poliacrilonitrilo, celulósicos, alifáticos y poliimidias.(Galanakis et al., 2019)

Entre las ventajas de la ultrafiltración destaca:

- Mayor calidad en el filtrado. Se trata de un proceso limpio ya que no requiere productos químicos.
- Alta eficiencia de separación.

Entre sus desventajas:

- Tiempo de trabajo, ya que se trata de un proceso lento.
- Mantenimiento de membrana, por bloqueo de poros se ensucia y requiere limpieza y remplazo regular.

(Huesa Water Technology, n.d.)

Según algunos estudios realizados, podemos comparar la diafiltración de la ultrafiltración en la Tabla 6.

Tabla 6. Comparación de UF/DF según estudios realizados (elaboración propia).

Materia prima	Producto recuperado	Método	Porosidad de membrana (kDa)	Presión de operación (bar)	Rendimiento (recuperado)	Referencia
Suero de leche	Proteínas	UF	10	2	80 %	(Baldasso et al., 2022)
Suero de leche	Proteínas	DF	10	2	75 %	(Baldasso et al., 2022)
Carbohidratos	Oligosacáridos	UF	1	2	70 %	(Moreno FJ et al., n.d.)
Carbohidratos	Oligosacáridos	DF	1	2	65 %	(Moreno FJ et al., n.d.)
Efluentes	Efluente limpio	UF	5	2	70% (contaminante eliminado)	(Yordanov, n.d.)
Efluentes	Efluente limpio	DF	5	2	90% (contaminante eliminado)	(Yordanov, n.d.)

Observando la Tabla 6, podemos llegar a las conclusiones de que para limpiar impurezas y obtener una mayor pureza del compuesto es más eficiente la diafiltración, ya que se obtiene un rendimiento de eliminación de contaminantes en un efluente del 90% y, para concentrar un compuesto es más eficiente la ultrafiltración, ya que se observa que se separan mejor los oligosacáridos.

Según otro estudio de del Amo-Mateos et al. (2024), se comparan experimentos realizados con membranas de tamaño de poro de 3 kDa y de 5 kDa, llegando a la conclusión de que, a menor tamaño de poro, el proceso es más efectivo para la recuperación y purificación de pectooligosacáridos, aunque el tiempo de extracción será mayor al ser menor el poro, ya que pasa menor flujo a través de la membrana y es más fácil que sufra ensuciamiento.

1.4.3. Parámetros de proceso.

Los parámetros de proceso afectan a la vida útil de la membrana y a la eficiencia de separación. Algunos de estos parámetros son:

- **La presión Transmembrana (TMP):** La TMP es la presión necesaria para hacer pasar el flujo a través de la membrana. La TMP se calcula como el gradiente de presión de la membrana, o la presión media del flujo de entrada menos la presión de permeado o filtrado. A medida que aumenta la TMP, aumenta el flujo de líquido que pasa a través de la membrana. La TMP debe ser optimizada para maximizar la eficiencia del proceso de

separación sin disminuir la calidad del permeado o causar un desgaste excesivo de la membrana.

- **La concentración del soluto:** Una alta concentración puede ensuciar rápidamente la membrana y hacer que el proceso sea más lento.
- **La temperatura:** Afecta a la permeabilidad de la membrana, ya que un aumento de temperatura puede aumentar el flujo de permeado, pero conviene encontrar un equilibrio ya que también podría estropearse la membrana.
- **Tipo de membrana:** Existen diferentes tipos de membrana, como poliméricas, cerámicas, etc, con diferentes configuraciones que pueden ser, en espiral, de placa, entre otras. La elección de la membrana depende de la aplicación, de la solución utilizada y de las condiciones del proceso.
- **Ensuciamiento de la membrana:** Si la membrana está demasiado sucia, se reduce la eficiencia del proceso y la vida útil de la membrana. Se explicará mejor este punto en el siguiente apartado.

(Kyllönen et al., 2005)

1.4.4. Modelos de ensuciamiento de membranas.

El ensuciamiento de membrana se puede describir como la reducción de la permeabilidad de la membrana como resultado de la resistencia del flujo que aparece debido al bloqueo de los poros de la membrana y la formación de torta.(Ćwirko et al., 2018)

- Modelo de ensuciamiento por obstrucción completa de poros: Algunas partículas quedan retenidas en los poros de las membranas debido a su tamaño, obstruyendo así el poro e impidiendo el paso del flujo. (Telwesa, 2019)

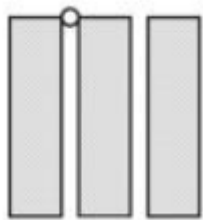


Figura 5. Ensuciamiento de membrana por obstrucción completa de poro.

- Modelo de ensuciamiento por obstrucción estándar de poros: el radio de los poros de la membrana va disminuyendo según se acumula el material en sus paredes, disminuyendo el flujo de permeado.

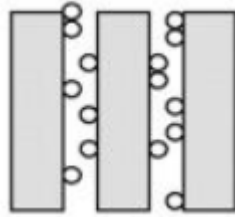


Figura 6. Ensuciamiento de membrana por obstrucción parcial del poro.

- Formación de torta: Se forma una torta cuyo espesor aumenta con el tiempo según se van depositando las partículas sobre la membrana a lo largo del tiempo.

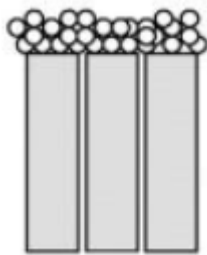


Figura 7. Ensuciamiento de membrana por formación de torta.

(Rodríguez et al., 2015)

El flujo de permeado aumenta al incrementar la presión transmembrana. El flujo de permeado de agua libre de partículas a través de una membrana limpia puede determinarse mediante la Ley de Darcy, que se describe en la Ecuación 1:

$$J_w = \frac{\Delta p}{\mu \cdot R_m} \quad \text{Ecuación 1}$$

Donde J_w es el flujo de permeado de agua en ($m^3/(m^2 \cdot s)$), Δp es el incremento de presión en (Pa), μ es la viscosidad del agua en ($Pa \cdot s$) y R_m es la resistencia de la membrana limpia.

Durante el proceso de ultrafiltración, el flujo de permeado se puede calcular con el modelo de resistencia en serie mediante la Ecuación 2:

$$J = \frac{V_p}{A \cdot t} \quad \text{Ecuación 2}$$

$$J = \frac{\Delta p}{\mu \cdot R_T} \quad \text{Ecuación 3}$$

Donde J es el flujo de permeado ($m^3/(m^2 \cdot s)$), V_p es el volumen de permeado (m^3), A es el área de filtración de la membrana (m^2), t es el tiempo de filtración (s), Δp es el incremento de presión (Pa), μ es la

viscosidad de la muestra, considerada como la del agua. R_T es la resistencia total, que viene dada por:

$$R_T = R_m + R_F \quad \text{Ecuación 4}$$

Donde R_m es la resistencia de membrana y R_F es la resistencia de ensuciamiento.

La resistencia total puede calcularse como:

$$R_T = \frac{TMP}{J \cdot \mu} \quad \text{Ecuación 5}$$

Donde TMP es la presión transmembrana y μ es la viscosidad del agua.

Los modelos de Hermia son los más útiles para describir la disminución del flujo en la ultrafiltración. Estos modelos explican que, al comienzo del proceso de ultrafiltración, el flujo depende de la resistencia de la membrana y va disminuyendo con el tiempo debido al ensuciamiento.

Para analizar el ensuciamiento, se utilizan tres modelos:

- Modelo de resistencia debido a la membrana:

$$J = \frac{J_0}{1 + J_0 \cdot K_m \cdot t} \quad \text{Ecuación 6}$$

- Modelo de resistencia por bloqueo de poros:

$$J = J_0 \cdot \exp(-K_p \cdot t) \quad \text{Ecuación 7}$$

- Modelo de resistencia por formación de torta:

$$J^2 = \frac{J_0^2}{1 + J_0^2 \cdot K_c \cdot t} \quad \text{Ecuación 8}$$

Donde J es el flujo de permeado ($m^3/(m^2 \cdot s)$), J_0 es el flujo de permeado inicial ($m^3/(m^2 \cdot s)$), K_m , K_p y K_c son las constantes de filtración de membrana, de poro y de torta, y t es el tiempo (s).

Ajustando los datos experimentales a las Ecuaciones 4 y 6, se puede reconocer el mecanismo de contaminación de la membrana y determinar las constantes de filtración. El coeficiente de rechazo, R, es una medida de la selectividad de la membrana y se puede calcular mediante la Ecuación 9:

$$R = 1 - \frac{C_P}{C_F} \quad \text{Ecuación 9}$$

Donde C_F es la concentración de soluto en la alimentación y C_P es la concentración de soluto en el permeado. (Ćwirko et al., 2018)

1.5. Residuos potenciales para la obtención de oligosacáridos.

Los residuos agroalimentarios se pueden valorizar para obtener productos de alto valor añadido como los oligosacáridos. Algunos de estos residuos incluyen subproductos de frutas, verduras y otros cultivos, como:

- Cítricos: cáscaras y residuos de la producción de zumo de limones, naranjas, pomelos, etc.
- Bagazo de cerveza: se trata de un subproducto en la elaboración de la cerveza. Es un buen producto de aprovechar ya que se utiliza para biocombustibles, alimentación, cosmética, construcción, etc. (ATRIA Innovation, n.d.)
- Pulpa de remolacha azucarera: Se puede hacer hidrólisis ácida con el fin de romper los polisacáridos en oligosacáridos. Es de bajo coste y promueve la economía circular. A partir de este, podemos obtener pectooligosacáridos (POS) formados por compuestos como ácido galacturónico, arabinosa, galactosa, ramnosa, etc.
- Pulpa y cáscara de manzana: Los oligosacáridos derivados de la manzana son los pectooligosacáridos (POS) y los fructooligosacáridos (FOS). La cáscara de manzana contiene pectina que es una fuente rica en ácido galacturónico. (Ferreira Lazarte, n.d.)

En la Tabla 7, se muestra un estudio recopilado por Babbar et al. (2016), en el cual se puede comparar el contenido de pectina obtenido según diferentes residuos agroalimentarios.

Tabla 7. Cantidad y composición de cadenas laterales de pectina presente en subproductos agrícolas. (Babbar et al., 2016).

Materia prima	Producción total (toneladas)	Contenido en pectina (%)	% Total de pectina			
			HG	RG-I	NSC ¹	RG-II
Residuos de cítricos	8,0 * 10 ⁴	30	77	5	4	0,3
Pulpa de manzana	3,8 * 10 ⁵	20,9	36	1	47	10
Pulpa de remolacha azucarera	9,1 * 10 ⁷	16,2	29	4	48	4
Pulpa de aceituna	1,6 * 10 ⁶	34,4	-	-	38,8	-
Pulpa de patata	1,3 * 10 ⁵	15	20	75	-	-
Cáscara de soja	-	16,31	-	-	-	-
Piel de cebolla	8,5 * 10 ⁴	27-34	-	-	-	-

¹Cadenas laterales neutras

En la Tabla 7 se observa que la mayor fuente de pectina en residuos agroalimentarios es en residuos cítricos con un porcentaje en pectina del 30% y en pulpa de otras frutas y verduras.

1.6. Estudio del mercado de POS.

El mercado global de los oligosacáridos se estima que crecerá a una tasa de crecimiento anual compuesta (Compound Annual Growth Rate, CAGR) de más del 5 % durante el período de 2020 a 2030, alcanzando un total de más de 20 mil millones de euros. Aumenta la demanda de oligosacáridos y polisacáridos debido al actual desarrollo sostenible y de etiqueta limpia en la industria de bebidas y alimentos y al creciente interés en la salud digestiva y el bienestar general. Se prevé que la región de Asia Pacífico sea un área de mayor desarrollo del mercado de oligosacáridos, seguida de Europa. Esto se representa en la Figura 8, donde también se observan aplicaciones de los oligosacáridos en el mercado de Asia Pacífico, como alimento animal, producción de bebidas, productos lácteos, entre otros alimentos. (Fact.MR 2022, n.d.)

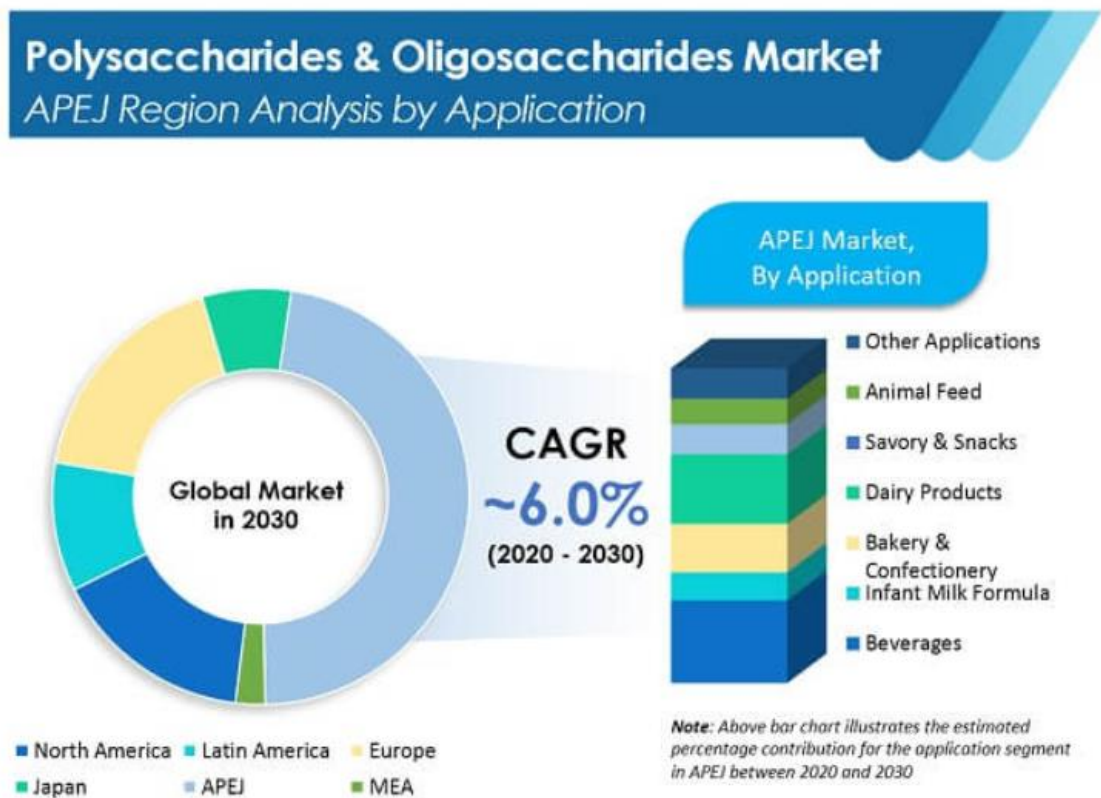


Figura 8. Estimación del mercado global de oligosacáridos para los distintos continentes y países en 2030. (Fact.MR 2022, n.d.)

En la Figura 9, se representa una estimación de como aumenta el tamaño del mercado global de los oligosacáridos hasta el año 2032. Indica que el mercado tuvo un valor de 1.470,5 millones de dólares en 2019 y se prevé que crezca hasta 2.266 millones de dólares en 2026.

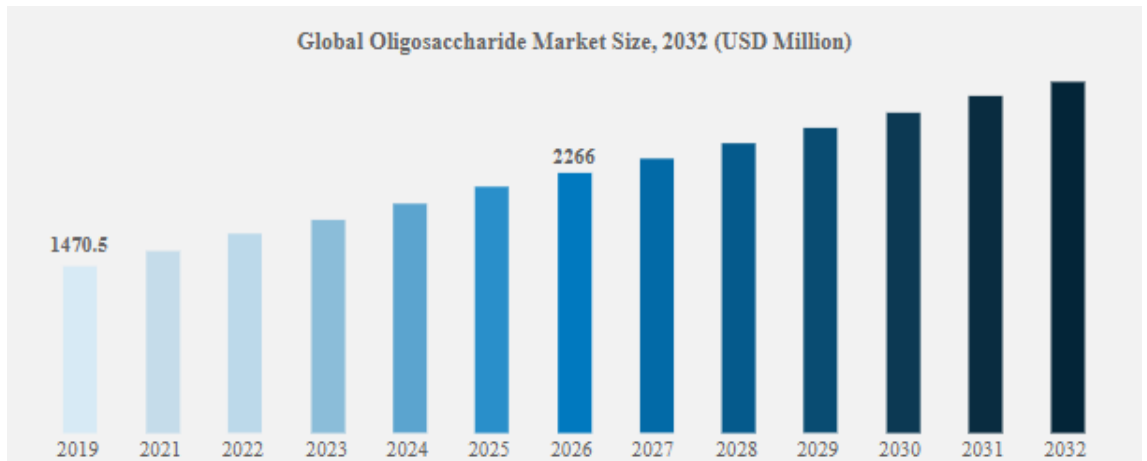


Figura 9. Tamaño del mercado global de oligosacáridos en los próximos años (Business Research, 2024)

2. OBJETIVOS.

El presente Trabajo Fin de Grado se realiza en el marco del proyecto “Estrategias para la valorización efectiva de residuos hortofrutícolas: Producción de compuestos bioactivos y biocombustibles avanzados” financiado por el Ministerio de Ciencia e Innovación (Convocatoria 2020 Proyectos de I+D+i - RTI Tipo B, Ref. PID2020-115110RB-I00) y concedido al Grupo de Investigación Reconocido de Tecnología de Procesos Químicos y Bioquímicos (GIR 30) de la Universidad de Valladolid, que pertenece al Instituto de Procesos Sostenibles de la misma universidad.

El principal objetivo del TFG es **estudiar la etapa de recuperación y purificación de oligosacáridos (OS) presentes en extractos vegetales mediante tecnología de membranas** (diafiltración y ultrafiltración).

En una primera etapa, se llevará a cabo la extracción de oligosacáridos a partir de pulpa de remolacha azucarera, utilizando tecnología de microondas. En una segunda etapa, se abordará la purificación y concentración de los OS presentes en los extractos mediante membranas (diafiltración y ultrafiltración). El TFG incluye experimentación en el laboratorio y un escalado del proceso y estudio de viabilidad tecnoeconómico teórico.

Objetivos específicos:

1) Realizar un **estudio bibliográfico completo** que recoja las tecnologías existentes de extracción, recuperación y purificación de oligosacáridos a partir de residuos agroalimentarios y llevar a cabo la selección de la tecnología y del tipo de residuo más adecuado, atendiendo a criterios técnicos, económicos, de seguridad y ambientales.

2) Llevar a cabo **experimentación a escala de laboratorio**, para **optimizar las etapas de diafiltración y ultrafiltración** que permitan maximizar la recuperación de oligosacáridos. Se analizará la influencia del tamaño de membrana, la concentración de la alimentación, el factor de concentración y la configuración de operación.

3) Modelar el **ensuciamiento de las membranas** tanto para la etapa de diafiltración como ultrafiltración.

4) Realizar el **dimensionado del proceso** de recuperación y purificación a escala industrial, llevando a cabo una **evaluación tecnoeconómica** del mismo. Se empleará el software Aspen Plus versión 14.

El presente TFG puede contribuir a alcanzar los Objetivos de Desarrollo Sostenible 3 y 12 de las Naciones Unidas: Salud y Bienestar (ODS 3) y Producción y Consumo Responsable (ODS 12), mediante el desarrollo de procesos de producción sostenible de oligosacáridos, con capacidad prebiótica, a partir de residuos o subproductos agroindustriales.

3. MATERIALES Y MÉTODOS.

3.1. Materia prima.

Se ha seleccionado el SBP como residuo agroalimentario para la extracción de pectooligosacáridos debido a razones técnicas, económicas y medioambientales. Se produce en grandes cantidades como subproducto en la industria azucarera, lo que supone un suministro abundante y constante de esta materia prima. Debido a su abundancia, es relativamente barato, lo que le convierte en una buena opción para la investigación.

Respecto a su composición, es rico en pectina, por lo que es ideal para la obtención de los pectooligosacáridos que tienen varias aplicaciones en la industria alimentaria, farmacéutica y cosmética, lo que hace que aumente su valor comercial.

Utilizar SBP contribuye a la reducción de residuos agroalimentarios, promoviendo prácticas de economía circular y sostenibilidad. (Baryga et al., n.d.)

La materia prima utilizada para estos experimentos es la pulpa de remolacha azucarera (SBP), proporcionada por AB Azucarera en Toro (Zamora). La SBP fue lavada, secada a 60 °C y se sometió a una molienda para conseguir un tamaño de partícula < 1mm antes de su uso.

3.2. Justificación del proceso seleccionado.

Para la obtención de pectooligosacáridos se ha llevado a cabo un proceso de extracción y de purificación. Los métodos seleccionados para realizar estas técnicas son:

- Para la etapa de extracción, se ha escogido la tecnología microondas frente a la extracción convencional con ácidos y a la extracción asistida por ultrasonidos. Esto es debido a que se obtienen mayores rendimientos de extracción de POS con la tecnología de microondas, como se ha podido comparar en la Tabla 5, con menores tiempos de extracción. La extracción por MAE requiere menor consumo energético y menor uso de reactivos químicos, lo que disminuye los costes y el impacto ambiental.
La tecnología de extracción por MAE permite un mejor control de la temperatura y del tiempo, lo cual hace que se degraden menos los compuestos y se obtengan productos de mayor calidad. (Colina et al., 2013)
- En cuanto a la elección del método de purificación y concentración de oligosacáridos, se ha seleccionado la tecnología de membranas frente a la precipitación química, por sus ventajas en términos de eficiencia, control de proceso, calidad del producto y sostenibilidad.

La tecnología de membranas (ultrafiltración) permite una separación más selectiva de los pectooligosacáridos basándose en el tamaño y la carga molecular, logrando una mayor pureza del producto final.

La ultrafiltración ofrece un control sobre parámetros como la presión y el flujo y evita degradación de los compuestos ya que no se añaden productos químicos, lo cual reduce el impacto ambiental.

Aunque la inversión inicial en equipos de membranas puede ser más alta, los costes operacionales a largo plazo tienden a ser menores debido a la reducción en el uso de reactivos químicos y menor generación de residuos.

3.3. Diagrama de bloques del proceso.

En la Figura 10 se muestra el proceso de extracción con microondas de POS a partir de SBP, seguido del proceso de purificación mediante diafiltración y ultrafiltración. El proceso comienza con la extracción de POS en el microondas. Después, para la purificación de este extracto y eliminar las impurezas se realiza una diafiltración y ultrafiltración mediante el uso de membranas. En estos procesos de purificación, se hará una comparación con membranas de diferente corte de peso molecular (MWCO), según la recuperación de compuestos y el ensuciamiento de la membrana. Las membranas que se usarán tendrán un tamaño de poro de 1 kDa y de 3 kDa.

El objetivo de la diafiltración es eliminar con el permeado la mayor cantidad posible de monosacáridos y compuestos de degradación. El objetivo de la ultrafiltración es obtener un retenido concentrado en POS

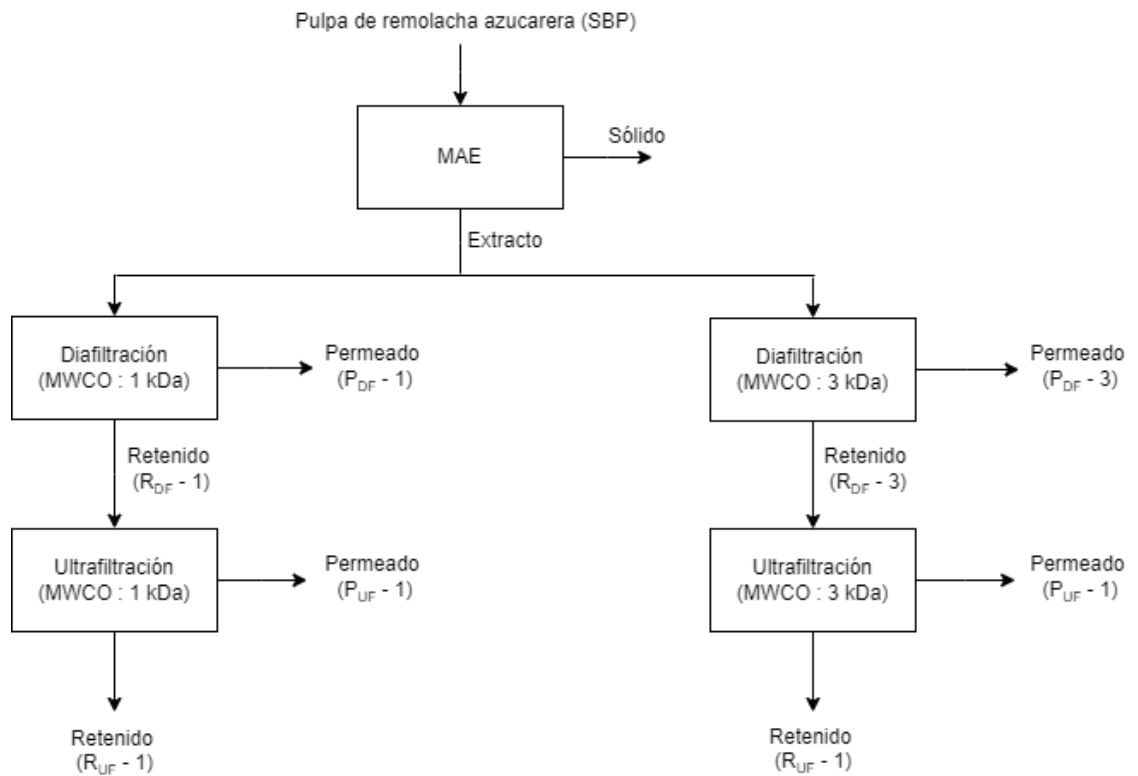


Figura 10. Diagrama de bloques del proceso realizado (elaboración propia).

3.4. Extracción con microondas y separación con membranas. Descripción de equipos.

La pulpa de remolacha azucarera se sometió a MAE para la extracción de POS. En la Figura 11 se puede observar el equipo de microondas utilizado para la extracción realizada en este proyecto, que se trata de un reactor Multiwave PRO SOLV de 50 Hz con un rotor tipo 16HF100.



Figura 11. Microondas utilizado para el proceso de extracción (elaboración propia) (ISP - Instituto de Procesos Sostenibles de La UVA, n.d.)

El microondas cuenta con recipientes hechos de PTFE-TFM y con una capacidad de 100 ml cada uno de ellos. Se les equipa con un agitador magnético y se colocan en vasijas cerámicas, de las cuales, una de ellas incluye un sensor de presión/temperatura. La temperatura y presión de cada recipiente se registraron continuamente mediante un sensor de infrarrojos. Las condiciones utilizadas en el microondas han sido, un tiempo de calentamiento de 27'30'', un tiempo de mantenimiento de 11'56'' y una temperatura de 156 °C.

Una vez finalizada la extracción con microondas, se separaron las fracciones sólidas y líquidas mediante filtración al vacío. De esta manera, se obtuvo el extracto necesario para el uso de las membranas (diafiltración y ultrafiltración).

El proceso de purificación con membranas se comparó utilizando membranas con diferente MWCO, de 1 kDa y de 3 kDa.

El extracto fue procesado en un sistema de filtración Minimate TFF (Pall Corporation, Estados Unidos) con una membrana de 1 kDa (Cápsula Minimate TFF con membrana Omega 1 kDa, Pall Corporation) y una membrana de 3 kDa (Cápsula Minimate TFF con membrana Omega 3 kDa, Pall Corporation). Este sistema se puede observar en la Figura 12:



Figura 12. Equipo de membranas para el proceso de recuperación y purificación (elaboración propia)(ISP – Instituto de Procesos Sostenibles de La UVA, n.d.)

Las dos membranas están hechas de polietersulfona (PES) y con un área de filtración de 50 cm². La presión de alimentación a la membrana es proporcionada por una bomba peristáltica y la presión de salida de la bomba, que va hacia el tanque de retenido, se controla por un regulador. Ambas presiones se midieron con un manómetro acoplado a la corriente de alimentación y otro acoplado a la corriente de retenido. Para todos los experimentos se utilizó una presión de alimentación de 30 psi y una presión de retenido de 20 psi, siendo la presión transmembrana (TMP) de 10 psi. Para reducir la viscosidad y mejorar la eliminación de impurezas en el proceso de diafiltración, se diluyó un volumen de extracto de 100 mL con volumen de agua destilada. Se hicieron tres experiencias con cada membrana, con dilución 1:3, dilución 1:2 y sin diluir. Se realizó cada experiencia hasta llegar a un volumen de permeado de 80 mL, tomando muestra del permeado y retenido cada 20 mL.

El volumen de retenido obtenido en estas experiencias de diafiltración, se utilizó para la ultrafiltración, de la cual se realizaron tres experiencias pertenecientes a los retenidos obtenidos con la membrana de 3 kDa, ya que los resultados obtenidos en la diafiltración eran similares para ambos tamaños de membrana, como se justificará más adelante. El proceso de ultrafiltración se realizó en función de diferentes factores de concentración, tomando muestra de permeado en función de cada uno de estos factores y muestra del retenido final.

3.5. Experiencias de diafiltración y ultrafiltración.

Como se ha comentado anteriormente, para comparar el proceso de purificación se utilizaron membranas de 1 kDa y 3 kDa, con las cuales se hicieron tres diafiltraciones con cada una de ellas, empleando distintas concentraciones del extracto (dilución con agua destilada 1:3, 1:2 y extracto sin diluir).

Durante la diafiltración, se tomó muestra del permeado y del retenido cada 20mL, siendo el volumen final de permeado de 80 mL, en el cual acaba la experiencia. En el proceso de ultrafiltración se coge muestra de permeado en función del factor de concentración. También se recoge muestra del retenido final.

En la Tabla 8 se recogen todos los experimentos de diafiltración y ultrafiltración realizados en este proyecto y las condiciones de operación utilizadas.

3.6. Métodos de análisis.

Para el análisis de la composición de azúcares (glucosa, galactosa, ramnosa y arabinosa), ácido galacturónico (GalA) y compuestos de degradación (ácido acético, ácido fórmico, HMF y furfural) se hizo por cromatografía líquida de alta resolución (HPLC). El equipo de HPLC está provisto con una columna Aminex HPX-87H a 60°C. Los azúcares totales y el GalA se determinan después de una hidrólisis ácida, la cual se lleva a cabo durante 30 minutos a 121°C y en una proporción de muestra de H₂SO₄ del 3% (v/v). Los compuestos oligoméricos se calcularon como la diferencia entre los azúcares libres totales o GalA antes y después de la hidrólisis ácida. Las muestras se filtraron en filtros de 0,22 µm antes de ser analizadas en el HPLC.

3.7. Modelado del ensuciamiento de las membranas.

Se van a modelar las experiencias de diafiltración y ultrafiltración siguiendo los modelos presentados en el apartado 1.4. de la Introducción.

De acuerdo con estos modelos de ensuciamiento, se va a realizar el modelado de las etapas de diafiltración y ultrafiltración. Para ello, mediante ajustes, se calcularán los correspondientes parámetros de los modelos, el valor de J_0 y las constantes de membrana, poro y torta (K_m , K_p y K_c). Las ecuaciones linealizadas a partir de las cuales se van a obtener estos parámetros son:

$$\frac{1}{J} = \frac{1}{J_0} + K_m * t \quad \text{Ecuación 10}$$

$$\ln(J) = -K_p * t + \ln(J_0) \quad \text{Ecuación 11}$$

$$\frac{1}{J^2} = \frac{1}{J_0^2} + K_c * t \quad \text{Ecuación 12}$$

4. RESULTADOS EXPERIMENTALES.

4.1. Esquema del proceso realizado de diafiltración y ultrafiltración.

En la Figura 13 se representa el proceso realizado en este proyecto, de la diafiltración y la ultrafiltración a partir de un extracto de SBP.

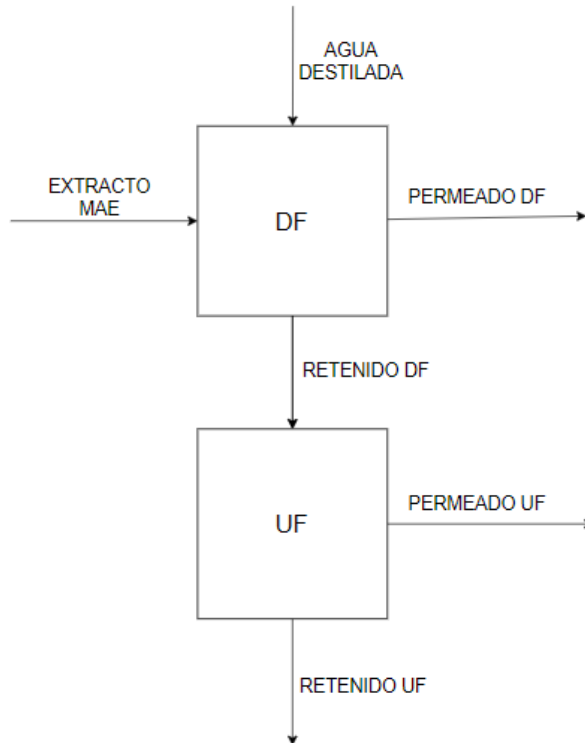


Figura 13. Esquema del proceso de diafiltración y ultrafiltración (elaboración propia).

4.2. Experiencias de diafiltración y ultrafiltración.

En la Tabla 8 se puede ver las experiencias de diafiltración y ultrafiltración realizadas, con las diferentes condiciones de dilución y tamaño de membrana empleadas.

En la diafiltración se toma muestra del permeado y del retenido a los 20, 40, 60 y 80 mL para analizar y realizar la hidrólisis ácida.

El factor de concentración en la ultrafiltración es la relación entre el volumen inicial de la solución en la alimentación y el volumen final de la solución en el retenido. Se han tomado diferentes factores de concentración, en los cuales se tomaba muestra del permeado, y del retenido final.

Tabla 8. Experimentos realizados con membranas para diafiltración y ultrafiltración (elaboración propia).

Prueba	Muestra inicial	Extracción	Operación	Pin (psi)	Pout (psi)	Membrana	Dilución	Volumen de permeado (mL), (etapa DF)	Factor de concentración, (etapa UF)	Tiempo total de operación (h)
DF-1	Extracto SBP	MAE	Diafiltración (DF)	30	20	3 kDa	1:3	20, 40, 60, 80	-	5,00
DF-2	Extracto SBP	MAE	Diafiltración (DF)	30	20	3 kDa	1:2	20, 40, 60, 80	-	5,90
DF-3	Extracto SBP	MAE	Diafiltración (DF)	30	20	3 kDa	1:1	20, 40, 60, 80	-	10,08
DF-4	Extracto SBP	MAE	Diafiltración (DF)	30	20	1 kDa	1:3	20, 40, 60, 80	-	3,50
DF-5	Extracto SBP	MAE	Diafiltración (DF)	30	20	1 kDa	1:2	20, 40, 60, 80	-	5,00
DF-6	Extracto SBP	MAE	Diafiltración (DF)	30	20	1 kDa	1:1	20, 40, 60, 80	-	7,40
UF-1	Retenido DF-1	MAE	Ultrafiltración (UF)	30	20	3 kDa	-	-	1, 2, 3	17,50
UF-2	Retenido DF-2	MAE	Ultrafiltración (UF)	30	20	3 kDa	-	-	1, 2, 3, 4	5,50
UF-3	Retenido DF-3	MAE	Ultrafiltración (UF)	30	20	3 kDa	-	-	2, 3	3,50

4.3. Estudio de la etapa de diafiltración.

En la etapa de diafiltración nos interesa eliminar en el permeado la mayor cantidad posible de monómeros y compuestos de degradación, para obtener un retenido rico en POS.

En la Tabla 9 se representan los resultados de la diafiltración expresados como la cantidad de compuesto en el retenido respecto a la muestra inicial, en función del volumen de permeado filtrado. A la vista de los resultados se observa que, en la muestra inicial se tiene el 100% de todos los compuestos y según se va realizando el experimento va quedando menor cantidad de monómeros y de compuestos de degradación en el retenido puesto que permean a través de la membrana.

Tabla 9. Resultados de diafiltración. Cantidad del compuesto en el retenido respecto a la muestra inicial (elaboración propia)

		Monómeros		POS		Compuestos de degradación	
		3 kDa	1 kDa	3 kDa	1 kDa	3 kDa	1 kDa
Dilución 1:3	Inicial	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
	Retenido 20	~ 1,00	~ 1,00	~ 1,00	~ 1,00	~ 1,00	~ 1,00
	Retenido 40	~ 1,00	~ 1,00	~ 1,00	~ 1,00	1,00	~ 1,00
	Retenido 60	~ 1,00	~ 1,00	~ 1,00	~ 1,00	~ 1,00	~ 1,00
	Retenido 80	0,99	~ 1,00	~ 1,00	~ 1,00	0,74	0,83
Dilución 1:2	Inicial	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
	Retenido 20	~ 1,00	~ 1,00	~ 1,00	0,99	~ 1,00	~ 1,00
	Retenido 40	0,94	~ 1,00	~ 1,00	~ 1,00	~ 1,00	1,00
	Retenido 60	0,86	0,99	0,96	~ 1,00	0,96	0,90
	Retenido 80	0,78	0,95	~ 1,00	~ 1,00	~ 1,00	0,78
Sin diluir	Inicial	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
	Retenido 20	0,86	1,00	1,00	~ 1,00	0,76	0,76
	Retenido 40	0,73	0,85	~ 1,00	~ 1,00	0,62	0,71
	Retenido 60	0,57	0,68	0,90	~ 1,00	0,47	0,50
	Retenido 80	0,44	0,59	0,83	0,92	0,31	0,37

Estos rendimientos de recuperación se han calculado mediante la ecuación:

$$\% rto = \frac{C_{ret} * V_{totalinicial}}{C_{iMAE} * V_{extractoinicial}} \quad \text{Ecuación 13}$$

Donde C_{ret} es la concentración en g/L de monómeros, POS o compuestos de degradación en el retenido, $V_{totalinicial}$ es el volumen del extracto sumado al agua destilada añadida para formar la dilución, C_{iMAE} es la concentración inicial de monómeros, POS o compuestos de degradación que hay en la muestra inicial proveniente del MAE y $V_{extractoinicial}$ es el volumen inicial de extracto que se utiliza para realizar la experiencia.

4.3.1. Efecto de la concentración de extracto (dilución).

En la Tabla 9 se observa que la experiencia óptima es aquella en la que el extracto no se diluye en agua. En este caso, los POS prácticamente no se eliminan, permaneciendo en el retenido, mientras que se observa una eliminación significativa de los monómeros y compuestos de degradación. A medida que avanza la filtración del extracto, el porcentaje de eliminación de estos monómeros y compuestos de degradación aumenta. La muestra óptima se obtiene cuando el volumen del permeado alcanza los 60 ml. En este caso, para la membrana de 3 kDa, el retenido conserva el 90% de los POS iniciales del extracto y se eliminan con el permeado el 43% de los monómeros y el 53% de los compuestos de degradación. Para la membrana de 1 kDa, el retenido mantiene todos los POS iniciales del extracto y se eliminan con el permeado el 32% de los monómeros y el 50% de los compuestos de degradación. Se puede observar el efecto de la dilución comparando las siguientes gráficas, las cuáles se han obtenido con los resultados de los experimentos utilizando la membrana de 1 kDa y 3 kDa:

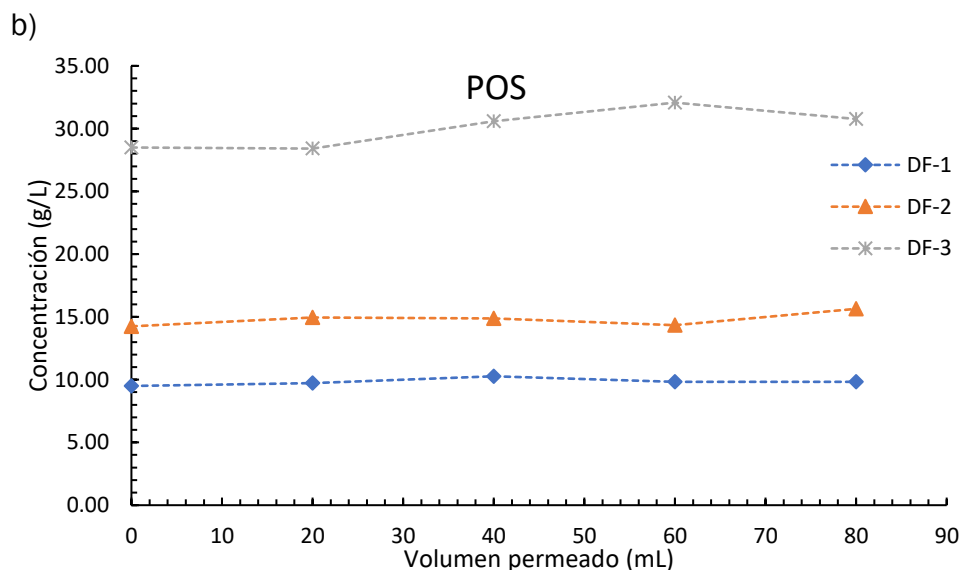
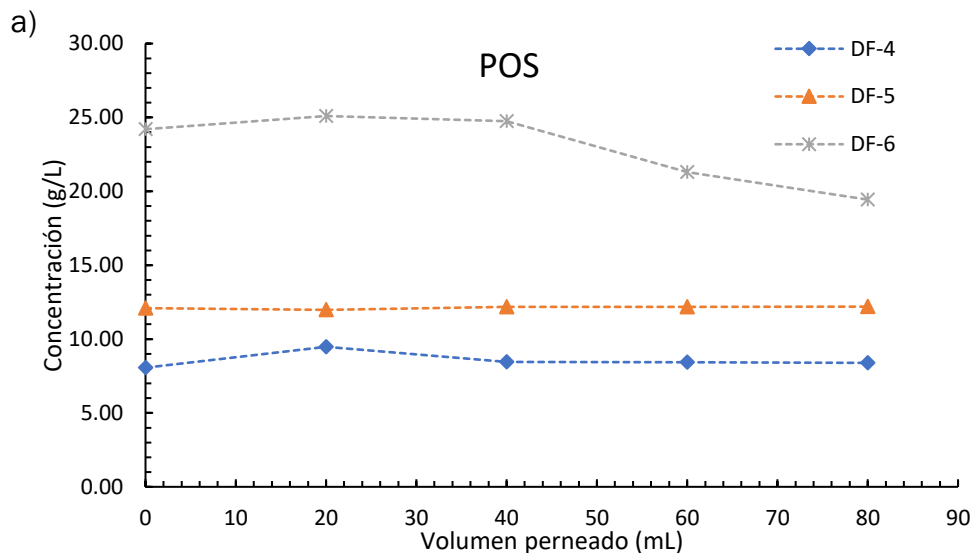


Figura 14. Comparación de las gráficas que representan los POS presentes en el retenido para los diferentes volúmenes de permeado, para la experiencia con membranas de 1 kDa (a)) y de 3 kDa (b)) (elaboración propia)

Con respecto a la Figura 14, en la gráfica a) se representa el contenido en POS que permanece en el retenido para los diferentes volúmenes de permeado en la experiencia de la membrana con tamaño de poro de 1 kDa. La gráfica b) se trata de la misma representación, pero para la experiencia de la membrana con tamaño de poro de 3 kDa. Con respecto las gráficas a) y b), se llega a la conclusión de que la experiencia óptima es cuando el extracto está sin diluir (DF-3 y DF-6), ya que la concentración de POS en el retenido es mayor en esos casos. En cuanto al tamaño de poro de membrana, comparando las gráficas a) y b), se deduce que la opción óptima es el uso de la membrana de 3 kDa, ya que vemos que se elimina menor cantidad de POS.

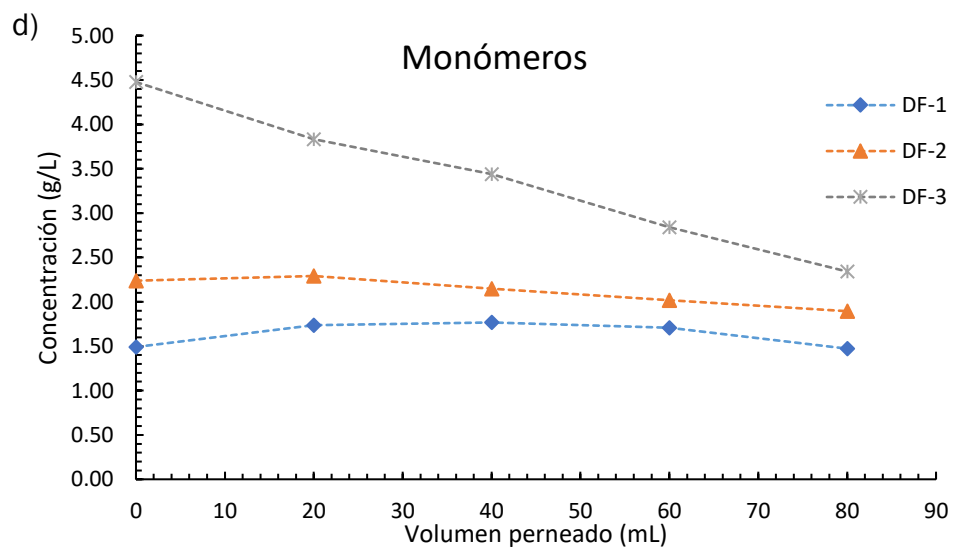
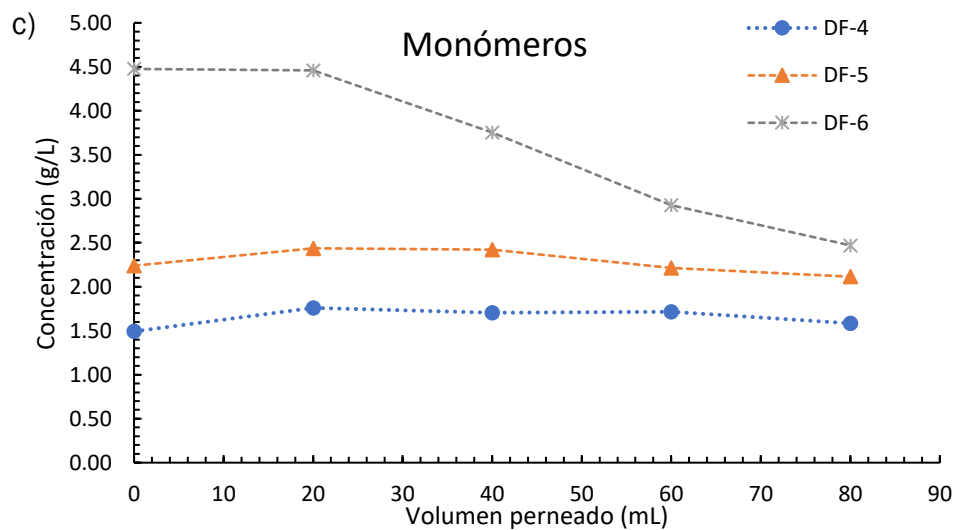


Figura 15. Gráfica que representa los monómeros que permanecen en el retenido para los diferentes volúmenes de permeado (elaboración propia).

En la gráfica c) de la Figura 15, se representa el contenido de monómeros que permanece en el retenido para los diferentes volúmenes de permeado, cuyos datos se obtienen en la experiencia realizada con la membrana de tamaño de poro de 1 kDa. En la gráfica d), aparece la representación de la concentración de monómeros que permanece en el retenido para los diferentes volúmenes de permeado, cuyos datos se han obtenido realizando el experimento con la membrana de tamaño de poro de 3 kDa. Observando ambas gráficas, se deduce que, en la diafiltración con el extracto sin diluir, se elimina mayor cantidad de monómeros según transcurre la experiencia.

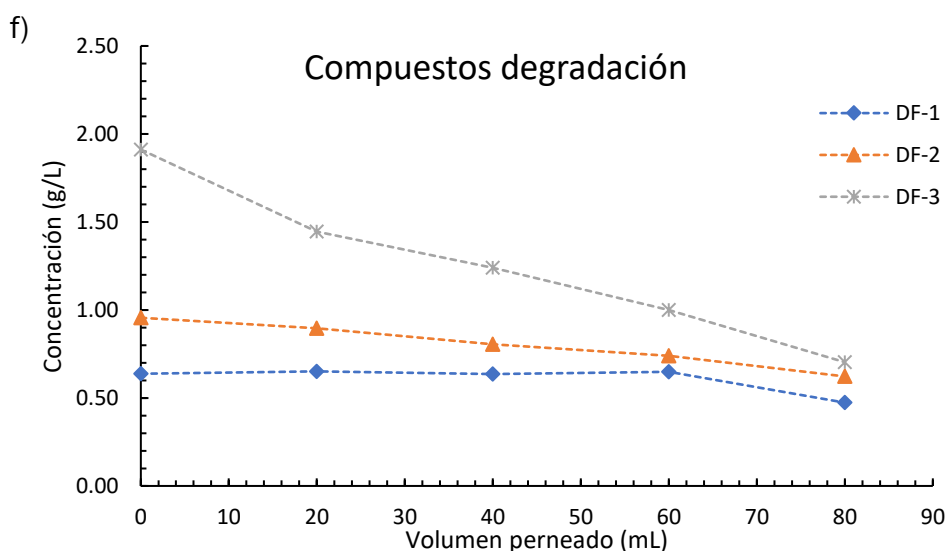
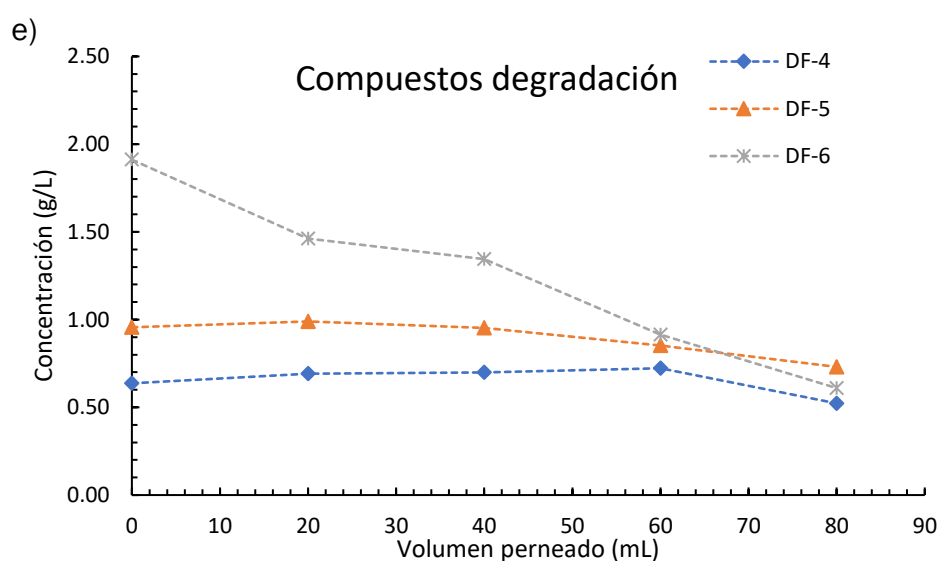


Figura 16. Gráfica que representa los compuestos de degradación presentes en el retenido para los diferentes volúmenes de permeado (elaboración propia).

En la gráfica e) de la Figura 16 se representa la concentración los compuestos de degradación presentes en el retenido para los diferentes volúmenes de permeado en la experiencia realizada con la membrana de 1 kDa. En la gráfica f), se observa la misma representación, pero para los datos obtenidos en la experiencia realizada con la membrana de 3 kDa. Para ambas gráficas, se deduce que, cuando el extracto está sin diluir, se elimina mayor cantidad de compuestos de degradación, ya que la pendiente es mayor.

En conclusión, con respecto al efecto de la concentración del extracto, la opción óptima es sin diluir, ya que se recupera mayor concentración de POS y se elimina mayor concentración de monómeros y compuestos de degradación.

4.3.2. Efecto del tamaño de membrana.

Dentro de la mejor opción de la concentración del extracto (sin diluir), observando la Tabla 9, se puede concluir que la membrana de 3 kDa es la opción más adecuada. Esto se debe a que su tiempo de operación es menor, ya que permite un mayor paso de flujo a través de ella, la concentración de POS en el retenido es mayor y la eliminación de monómeros y compuestos de degradación es muy similar a la obtenida con la membrana de 1 kDa.

4.4. Estudio de la etapa de ultrafiltración.

El objetivo de la ultrafiltración es obtener la mayor concentración posible de POS en el retenido.

En la Tabla 10 se representan los resultados de la ultrafiltración expresados como la cantidad de compuesto en el retenido respecto a la muestra inicial, en función del volumen de permeado filtrado. Del análisis de la Tabla 10 se concluye que, en la muestra inicial se tiene el 100% de todos los compuestos y según se va realizando el experimento va quedando menor cantidad de monómeros y de compuestos de degradación. La UF 1, se ha realizado a partir del retenido de la DF1 (dilución 1:3), la UF 2 a partir del retenido obtenido de DF 2 (dilución 1:2) y la UF 3 se ha realizado a partir del retenido obtenido en la DF 3 (sin diluir). En el ANEXO 1 se muestra la Tabla 25 con la correspondiente composición de ácido galacturónico, glucosa, galactosa, rhamnosa, arabinosa, ácido fórmico, ácido acético, HMF y furfural en los monómeros, compuestos de degradación y POS.

Tabla 10. Datos de los resultados obtenidos en la ultrafiltración realizada con la membrana de 3 kDa (elaboración propia)

Cantidad en el permeado y retenido respecto a la muestra inicial							
		Monómeros		POS		Compuestos degradación	
		Rendimiento recuperación	g/L	Rendimiento recuperación	g/L	Rendimiento recuperación	g/L
UF 1	Extracto inicial	1,00	1,47	1,00	9,82	1,00	0,47
	Permeado FC=1	0,63	1,39	0,10	1,53	0,18	0,13
	Permeado FC=2	0,77	1,39	0,17	2,08	0,21	0,12
	Permeado FC=3	0,79	1,37	0,22	2,55	0,22	0,12
	Retenido final	0,11	1,50	~ 1,00	92,19	0,01	0,05
UF 2	Extracto inicial	1,00	1,89	1,00	15,64	1,00	0,62
	Permeado FC=1	0,42	1,58	0,07	2,1	0,12	0,15
	Permeado FC=2	0,61	1,61	0,11	2,47	0,18	0,15
	Permeado FC=3	0,67	1,63	0,15	2,94	0,19	0,15
	Permeado FC=4	0,66	1,59	0,16	3,16	0,18	0,15
	Retenido final	0,15	1,98	0,75	84,12	0,05	0,21
UF 3	Extracto inicial	1,00	2,34	1,00	30,77	1,00	0,70
	Permeado FC=2	0,35	1,63	0,07	4,19	0,11	0,15
	Permeado FC=3	0,40	1,60	0,09	4,83	0,12	0,15
	Permeado final	0,35	1,58	0,11	6,49	0,11	0,15
	Retenido final	0,31	2,18	0,60	55,41	0,09	0,19

4.4.1. Efecto de la concentración del retenido de ultrafiltración (dilución).

En la Tabla 10 se observa que el mejor resultado de ultrafiltración se ha obtenido para la experiencia de UF 1, en la cual se ha utilizado el retenido con dilución 1:3. En esta experiencia se logra obtener un retenido de concentración 92,2 g/L, que mantiene todos los POS iniciales y que conserva tan sólo el 11% de los monómeros iniciales y el 1% de los compuestos de degradación.

4.4.2. Efecto del factor de concentración.

De la Tabla 10 se puede deducir que, a mayor factor de concentración, definido como la relación $V_{\text{alimentación}}/V_{\text{retenido}}$, hay más cantidad de monómeros y compuestos de degradación en el permeado, por lo que se eliminan del retenido. A mayor factor de concentración, mejor eliminación de monómeros y compuestos de degradación y mayor concentración de POS en el retenido. En las siguientes gráficas se puede observar el efecto del factor de concentración, comparando las diferentes experiencias de ultrafiltración.

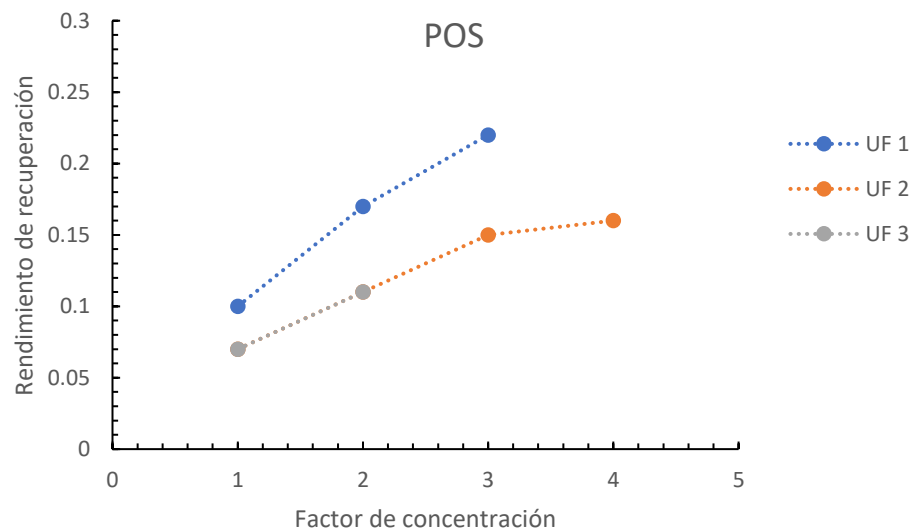


Figura 17. Gráfica que representa la cantidad de POS presente en el permeado en función del factor de concentración (elaboración propia)

En la Figura 17 se observa que se elimina una parte del POS a la hora de realizar la ultrafiltración, aunque es una parte mínima. La UF-2 y la UF-3 coinciden porque esas dos experiencias prácticamente no han realizado eliminación de compuestos.

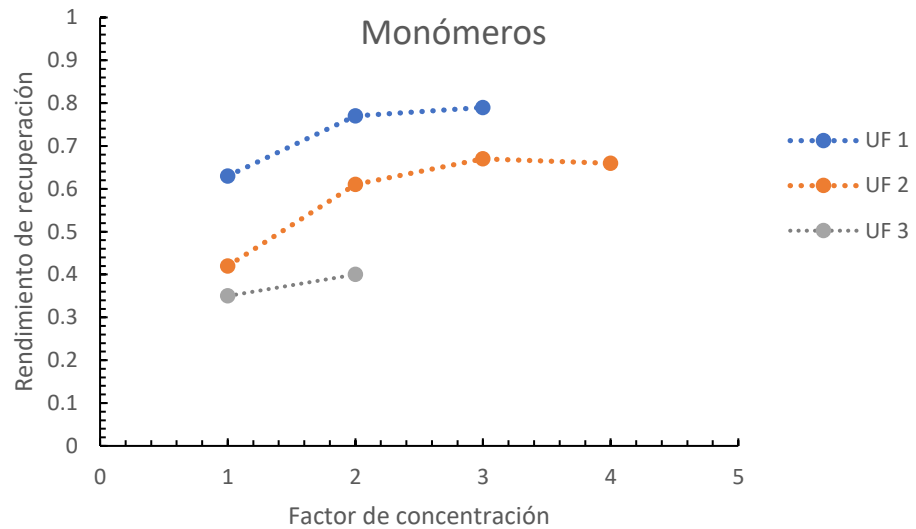


Figura 18. Gráfica que representa la cantidad de monómeros presentes en el permeado en función del factor de concentración (elaboración propia).

En la Figura 18 se observa que, según el factor de concentración aumenta, hay mayor cantidad de monómeros en el permeado ya que se eliminan para que el POS quede concentrado en el retenido. Con respecto a la Tabla 10, se puede ver que en la UF-1, en el permeado para un FC=1 hay presentes el 63 % de los monómeros y para un FC=3 hay un 79 % de monómeros presentes en el permeado, verificando así que se elimina mayor cantidad de monómeros según aumenta el factor de concentración.

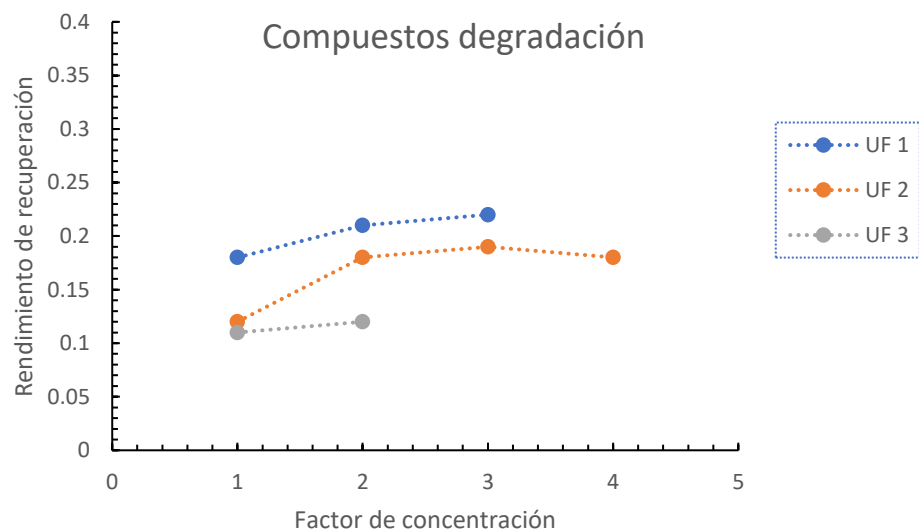


Figura 19. Gráfica que representa la cantidad de compuestos de degradación presentes en el permeado en función del factor de concentración (elaboración propia).

En la Figura 19 se observa que se elimina mayor cantidad de compuestos de degradación según aumenta el factor de concentración, pues según los valores de la Tabla 10 se ve que para la UF-1, cuando el FC=1 se elimina el 18% de los compuestos de degradación del retenido final, y cuando FC=3 se elimina el 22% de los compuestos de degradación.

4.5. Modelado de ensuciamiento de las membranas.

4.5.1. Modelado para la etapa de diafiltración.

El cálculo de los modelos de la etapa de diafiltración se realiza a través de los datos obtenidos experimentalmente de J en función del tiempo. Estos datos se representan en la Figura 20.

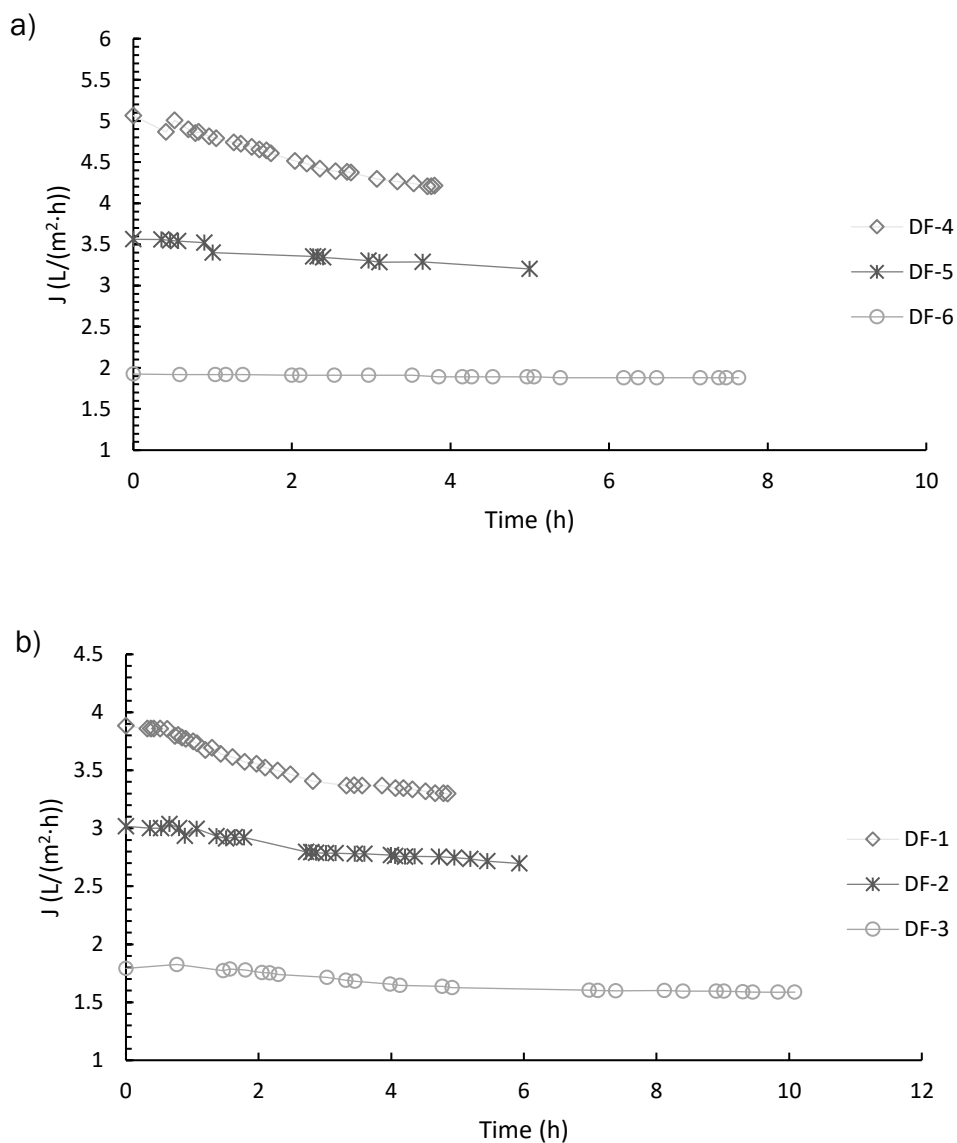


Figura 20. Variación del flujo de permeado en función del tiempo para las tres experiencias de diafiltración realizadas con la membrana de 1 kDa y de 3 kDa (elaboración propia).

En la Figura 20, se representa como el **flujo de permeado** disminuye en función del tiempo, debido al ensuciamiento de la membrana. La Gráfica a) se corresponde con la membrana de 1 kDa y la Gráfica b) con la de 3 kDa. Se puede comparar como para la DF-1 y DF-4, que son las más diluidas, el flujo de permeado es mayor, y para la DF-3 y DF-6, que están más concentradas, el flujo de permeado disminuye. También se comprueba que las experiencias sin diluir (DF-3 y DF-6) tienen un mayor tiempo de operación debido a su mayor concentración.

A partir de las ecuaciones de linealización (Ecuación 9, Ecuación 10 y Ecuación 11) se obtienen los datos de J_0 , de las constantes de filtración K_m , K_p y K_c , y de resistencia total (R_T) (Ecuación 4).

Los ajustes correspondientes a los modelos linealizados, para las experiencias de diafiltración realizadas, se muestran en el ANEXO 2. Los valores de los correspondientes parámetros de ajuste se muestran en la Tabla 11 y en la Tabla 12, para las membranas de 1 kDa y de 3 kDa, respectivamente.

Tabla 11. Datos del flujo inicial y de las constantes de filtración para la etapa de diafiltración utilizando la membrana de 1 kDa (elaboración propia).

	K_m (m^{-1})	$1/J_0$	R^2
DF-1	11,08	$7,11 * 10^5$	0,9847
DF-2	6,94	$1,01 * 10^6$	0,9239
DF-3	1,85	$1,87 * 10^6$	0,9059
	K_p (s^{-1})	$\ln(J_0)$	R^2
DF-1	$1,40 * 10^{-5}$	-13,5	0,9811
DF-2	$6,53 * 10^{-6}$	-13,8	0,9176
DF-3	$9,76 * 10^{-7}$	-14,4	0,9055
	K_c (s/m^2)	$1/J_0^2$	R^2
DF-1	$1,76 * 10^7$	$5,01 * 10^{11}$	0,9873
DF-2	$1,48 * 10^7$	$1,02 * 10^{12}$	0,9299
DF-3	$7,02 * 10^6$	$3,50 * 10^{12}$	0,9064

Tabla 12. Datos de flujo inicial y de las constantes de filtración para la etapa de diafiltración utilizando la membrana de 3 kDa (elaboración propia)..

	K_m (m^{-1})	$1/J_0$	R^2
DF-1	10,39	$9,27 * 10^5$	0,9583
DF-2	7,34	$1,19 * 10^6$	0,9158
DF-3	8,24	$2,01 * 10^6$	0,8854
	K_p (s^{-1})	$\ln(J_0)$	R^2
DF-1	$1,03 * 10^{-5}$	-13,7	0,9518
DF-2	$5,82 * 10^{-6}$	-14,0	0,9103
DF-3	$3,83 * 10^{-6}$	-14,5	0,8771
	K_c (s/m^2)	$1/J_0^2$	R^2
DF-1	$2,11 * 10^7$	$8,55 * 10^{11}$	0,9642
DF-2	$1,85 * 10^7$	$1,42 * 10^{12}$	0,9210
DF-3	$3,54 * 10^7$	$4,02 * 10^{12}$	0,8934

Tanto en la Tabla 11 como en la Tabla 12, se puede deducir que, a menor valor de K_m , la J_0 va a ser menor. Esto debería ser que, a mayor K_m , menor flujo inicial (J_0), ya que, si hay mayor resistencia, pasaría menor flujo a través de la membrana. Los valores de K_m , K_p y K_c , disminuyen a medida que aumenta la concentración de la alimentación. Este comportamiento se justifica porque en la etapa de diafiltración estamos añadiendo de forma continua agua, lo que provoca una disminución de las resistencias correspondientes a la membrana, el poro y la torta.

Todos los ajustes tienen buenos coeficientes de regresión, R^2 , en el intervalo (0,9055 - 0,9873) para la membrana de 1 kDa y (0,8771-0,9642) para la membrana de 3 kDa.

En ambos casos, a mayor tiempo de operación, la J disminuye, ya que se va ensuciando más la membrana y el flujo es menor.

La **resistencia total** se calcula por la Ecuación 5, y conociendo este valor, se puede calcular la resistencia de ensuciamiento utilizando la Ecuación 4. La resistencia de la membrana es un dato dado por la casa comercial que suministra las membranas. Esta resistencia de membrana corresponde a la operación con agua pura con la membrana nueva.

En la Figura 21, se representa como varía la resistencia total en función del tiempo. La Gráfica c) se corresponde con la membrana de 1 kDa y la Gráfica d) con la membrana de 3 kDa. Para ambos casos, puede observarse que para las diafiltraciones más concentradas (DF-3 y DF-6) la resistencia total es mayor.

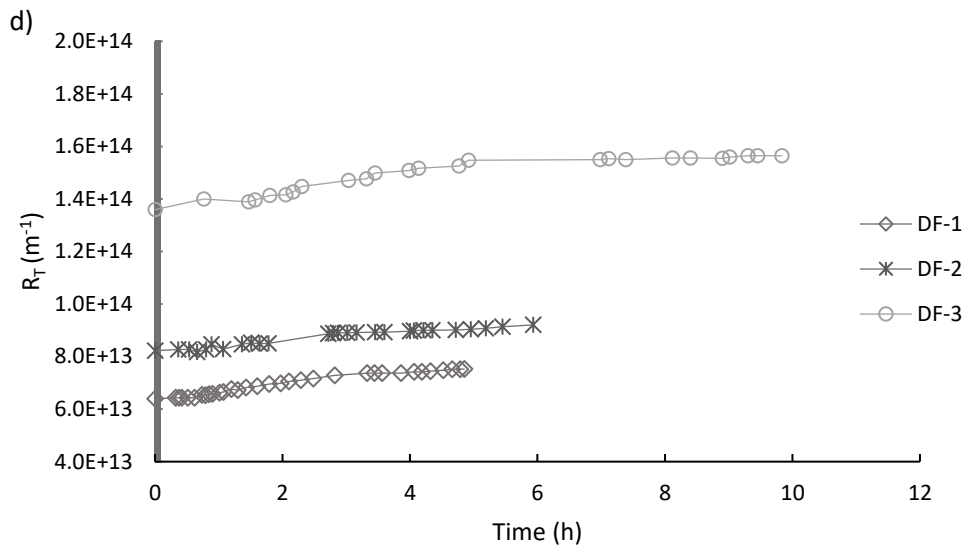
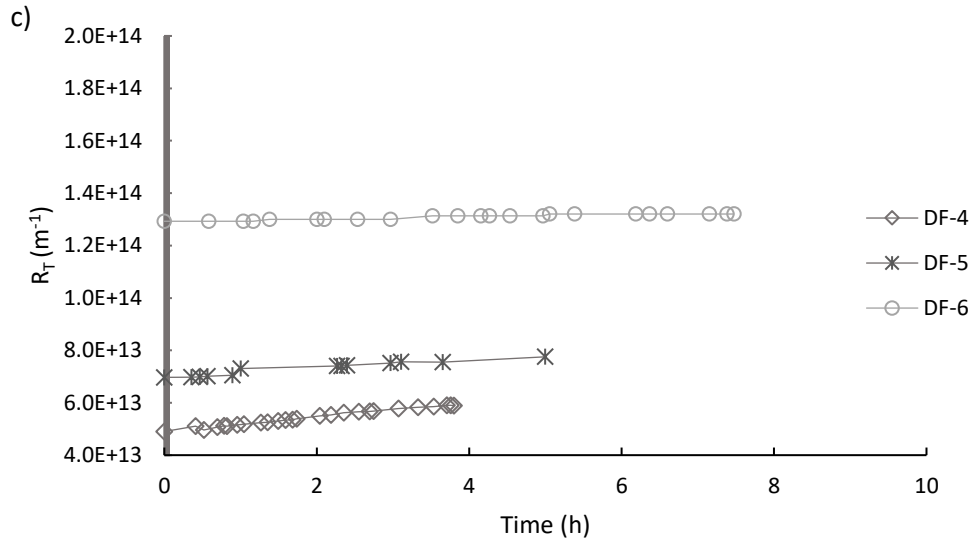


Figura 21. Representaciones de la variación de la resistencia total en función del tiempo para las membranas de 1 kDa (gráfica a)) y de 3 kDa (gráfica b)) (elaboración propia).

Los valores de la resistencia de membrana para ambos tamaños se muestran en las Tablas 13 y 14. Como no conocemos la resistencia de ensuciamiento, se va a calcular la resistencia total mediante la Ecuación 4, y una vez obtenida, se obtendrá la resistencia de ensuciamiento a partir de la Ecuación 5.

Tabla 13. Valor medio de flujo inicial, resistencia de membrana y resistencias de ensuciamiento para la membrana de 1 kDa (elaboración propia)

	¹ J _{0, mod} (L/(m ² h))	J _{0, exp} (L/(m ² h))	² R _m (m ⁻¹)	³ R _{ens,0} (m ⁻¹)
DF-4	5,1 ± 0,02	5,1 ± 0,02	4,5 * 10 ¹³	4,5 * 10 ¹²
DF-5	3,6 ± 0,00	3,5 ± 0,00	4,5 * 10 ¹³	2,5 * 10 ¹³
DF-6	1,9 ± 0,00	1,9 ± 0,00	4,5 * 10 ¹³	8,4 * 10 ¹³

¹J₀ se representa el valor medio de los ajustes realizados para J₀

²Resistencia de membrana 1 kDa

³Resistencia al ensuciamiento inicial (t=0)

Tabla 14. Valor medio de flujo inicial, resistencia de membrana y resistencias de ensuciamiento para la membrana de 3 kDa (elaboración propia).

	¹ J _{0, mod} (L/(m ² h))	J _{0, exp} (L/(m ² h))	² R _m (m ⁻¹)	³ R _{ens,0} (m ⁻¹)
DF-1	3,9 ± 0,01	3,7 ± 0,01	5,8 * 10 ¹³	5,9 * 10 ¹²
DF-2	3,0 ± 0,00	2,8 ± 0,00	5,8 * 10 ¹³	2,4 * 10 ¹³
DF-3	1,8 ± 0,00	1,8 ± 0,00	5,8 * 10 ¹³	8,1 * 10 ¹³

¹J₀ se representa el valor medio de los ajustes realizados para J₀

²Resistencia de membrana 3 kDa

³Resistencia al ensuciamiento inicial (t=0)

De las Tablas 13 y 14, se puede deducir que, al aumentar la resistencia de ensuciamiento, disminuye el flujo inicial, lo cual es lógico ya que, si la membrana está más sucia, permitirá menor paso de flujo a través de ella. Los modelos son buenos ya que la desviación de J_{0, mod} y de J_{0, exp} es muy pequeña. El modelo es capaz de predecir, con desviaciones pequeñas, los valores de J₀ experimental.

4.5.2. Modelado para la etapa de ultrafiltración.

Para el cálculo de los modelos en la etapa de ultrafiltración, se representa el **flujo de permeado (J)** en función del tiempo para la membrana de 3 kDa en la Figura 22.

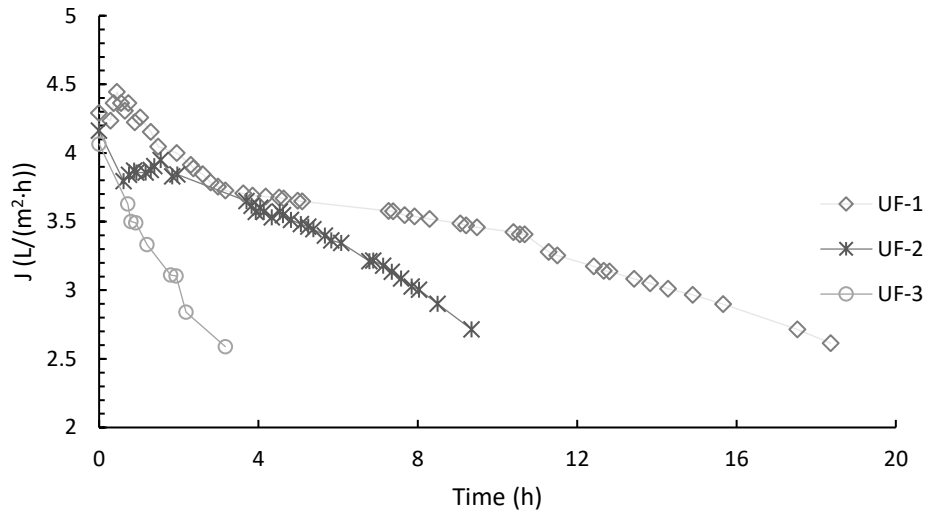


Figura 22. Variación del flujo de permeado en función del tiempo para la UF-1, UF-2 y UF-3 con la membrana de 3 kDa (elaboración propia).

En la Figura 22 se representa como disminuye el flujo de permeado en función del tiempo, esto es debido a que según se va ensuciando la membrana, disminuye el flujo que pasa a través de ella.

Al igual que en el apartado anterior, se utilizan las ecuaciones de linealización (Ecuación 9, Ecuación 10 y Ecuación 11) para obtener los datos de J_0 , de las constantes de filtración K_m , K_p y K_c , y de resistencia total (R_T) (Ecuación 4).

Para la ultrafiltración realizada con la membrana de 3 kDa se han calculado los valores del flujo inicial y de las constantes de filtración a partir de la Figura 29 que se encuentra en el ANEXO 2. Estos valores se representan en la Tabla 15.

Tabla 15. Datos de flujo inicial y de las constantes de filtración para la etapa de ultrafiltración utilizando la membrana de 3 kDa (elaboración propia).

	K_m (m^{-1})	$1/J_0$	R^2
UF-1	6,88	$8,41 * 10^5$	0,9485
UF-2	10,68	$8,67 * 10^5$	0,9139
UF-3	44,20	$8,85 * 10^5$	0,9780
	K_p (s^{-1})	$\ln(J_0)$	R^2
UF-1	$6,65 * 10^{-6}$	-13,7	0,9481
UF-2	$1,01 * 10^{-5}$	-13,7	0,9370
UF-3	$3,76 * 10^{-5}$	-13,7	0,9784
	K_c (s/m^2)	$1/J_0^2$	R^2
UF-1	$1,44 * 10^7$	$8,55 * 10^{11}$	0,9342
UF-2	$2,28 * 10^7$	$1,42 * 10^{12}$	0,8852
UF-3	$1,05 * 10^8$	$4,02 * 10^{12}$	0,9730

En la Tabla 15 se puede observar que, a mayor K_m , K_p y K_c , el flujo de permeado es menor, lo cual es lógico ya que, si hay más resistencia por

membrana, bloqueo de poros o formación de torta, disminuirá el flujo que pasa a través de la membrana.

A mayor tiempo de operación, la J disminuye, ya que se va ensuciando más la membrana y el flujo es menor.

Todos los ajustes tienen buenos coeficientes de regresión, R2, siendo el intervalo (0,9139-0,9784) para la membrana de 3 kDa.

En la Figura 23 se muestra como aumenta la **resistencia total** en función del tiempo. Esto es debido a que según transcurre la experiencia, la resistencia de ensuciamiento aumenta debido al ensuciamiento de la membrana (bloqueo de los poros de la membrana y formación de la torta). También se puede deducir que para la UF-3 la resistencia total aumenta en un menor tiempo, esto es debido a que la muestra está sin diluir.

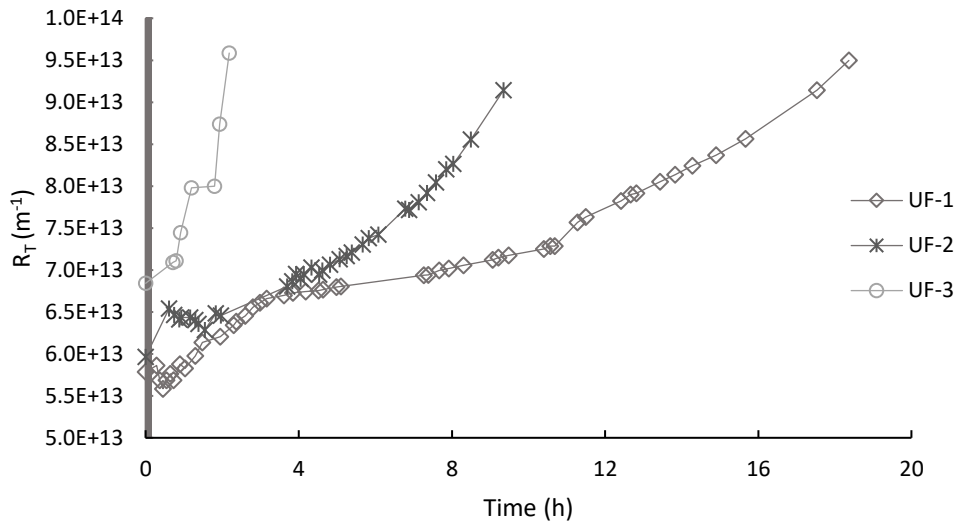


Figura 23. Variación de la resistencia total en función del tiempo para la etapa de ultrafiltración con la membrana de 3 kDa (elaboración propia).

En la Tabla 16 se muestran los valores del flujo de permeado medio de los ajustes y de la resistencia de membrana y de ensuciamiento.

Tabla 16. Datos de flujo inicial medio, resistencia de membrana y resistencias de ensuciamiento para membrana de 3 kDa durante la etapa de ultrafiltración (elaboración propia).

	¹ J _{0, mod} (L/(m ² h))	J _{0, exp} (L/(m ² h))	² R _m (m ⁻¹)	³ R _{ens,0} (m ⁻¹)
UF-1	4,3 ± 0,05	4,3 ± 0,05	4,5 * 10 ¹³	1,3 * 10 ¹³
UF-2	4,2 ± 0,06	4,6 ± 0,07	4,5 * 10 ¹³	1,5 * 10 ¹³
UF-3	4,1 ± 0,13	4,1 ± 0,13	4,5 * 10 ¹³	1,6 * 10 ¹³

¹J₀ se representa el valor medio de los ajustes realizados para J₀

²Resistencia de membrana 3 kDa

³Resistencia al ensuciamiento inicial (t=0)

Los modelos son buenos ya que la desviación de $J_{0, \text{mod}}$ y de $J_{0, \text{exp}}$ es muy pequeña. El modelo es capaz de predecir, con desviaciones pequeñas, los valores de J_0 experimental.

4.6. Configuración óptima de separación.

A la vista de los resultados obtenidos de diafiltración y ultrafiltración, la configuración óptima de separación es utilizar únicamente una etapa de ultrafiltración, ya que según la Tabla 9, en la experiencia DF-1 no se eliminan prácticamente monómeros ni compuestos de degradación, y según la Tabla 10, la UF-1 es la experiencia óptima para concentrar el POS. Es decir, no es necesario realizar la etapa de diafiltración ya que es una etapa de limpieza y no se obtienen las tendencias esperadas para los correspondientes parámetros. Además, esto supondrá menor impacto ambiental y menores costes de proceso.

5. ESTUDIO ECONÓMICO.

5.1. Definición de escenarios.

Se va a realizar una evaluación tecnoeconómica preliminar de la etapa de separación y purificación de POS. Para ello se empleará el software Aspen Plus versión 14 para realizar la simulación del proceso y posteriormente se estimarán los costes, utilizando el método de los factores de Lang. Se han definido dos escenarios de separación-purificación, que son, el método convencional de precipitación con alcohol (escenario 1) y el método de purificación por membranas (escenario 2). El diagrama de bloques de estos escenarios se representa en la Figura 24.

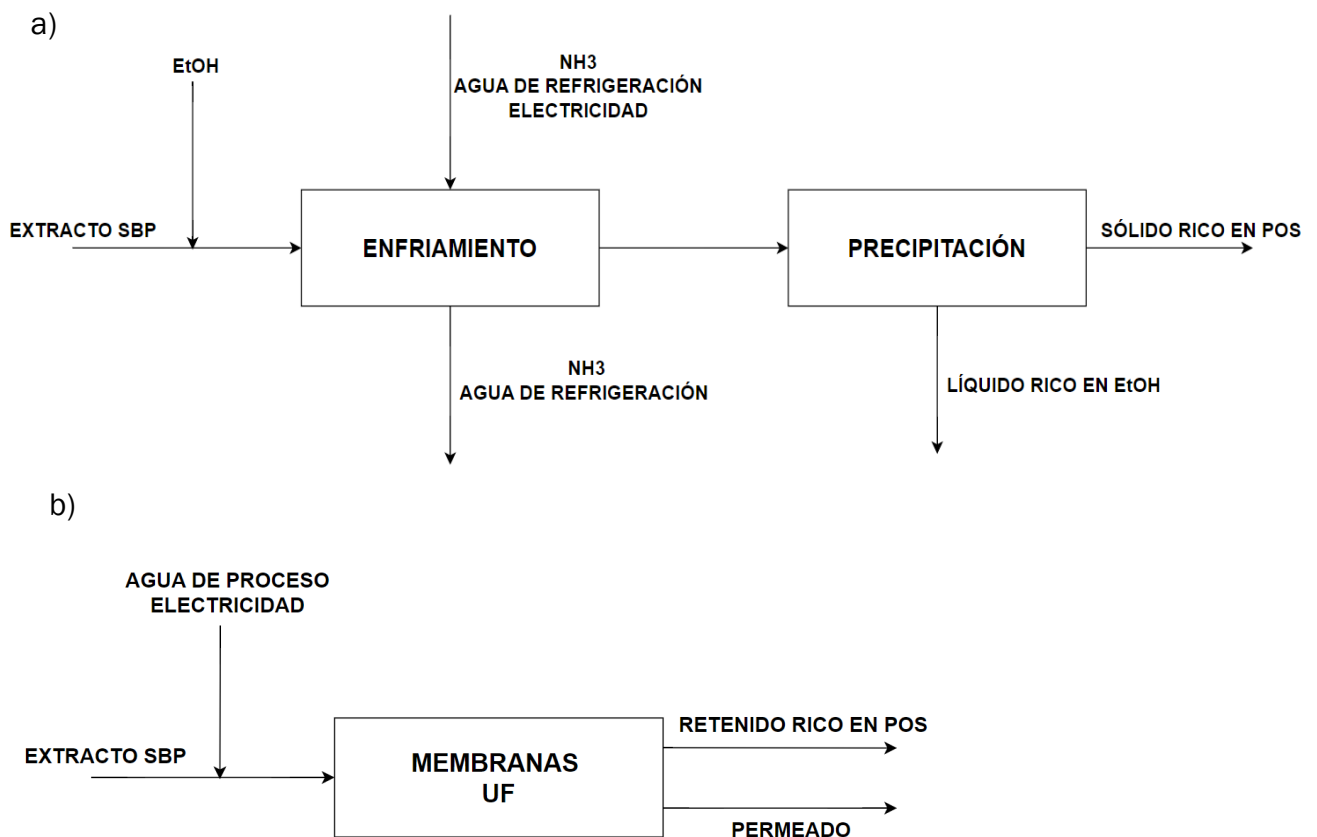


Figura 24. Escenarios de separación-purificación a estudiar para realizar el análisis económico (elaboración propia).

El producto final del escenario 1 (Figura 24 a)), precipitación química, es un sólido húmedo rico en POS, mientras que en el escenario 2 (Figura 24 b)), con membranas de UF, se obtiene una corriente líquida de retenido concentrada en POS.

5.2. Base de cálculo y datos para el dimensionado.

Extracto tomado, rendimiento de recuperación de POS y datos que se han cogido para realizar el dimensionado.

- Para la simulación del escenario 1, se ha utilizado una capacidad de procesamiento de remolacha azucarera húmeda de 200 toneladas/día (García-Velásquez et al., 2023). El precio de SBP es de 89 €/tonelada (POBALLE, n.d.). La planta trabaja 8000 h/año.

La corriente de extracto se encuentra a una temperatura de 25°C y una presión de 1 bar. La corriente de alimentación de extracto es de 200.000 kg/h. Esta corriente se junta con la corriente de etanol, la cual tiene un flujo de 419.124 kg/h. De esta corriente de etanol, se tendrá en cuenta que casi el 90% de etanol puede recuperarse y volver a utilizarse en el proceso (Casas-Orozco et al., 2015). Habrá un ciclo de refrigeración que emplea NH₃ como refrigerante y de agua de refrigeración usada en el condensador. El ciclo de refrigeración se realiza para que la corriente disminuya su temperatura de 25 °C a 8 °C y así, se pueda producir la precipitación de los sólidos.

Para poder utilizar agua de refrigeración como refrigerante en el condensador, tiene que entrar a una temperatura de 20 °C y salir a una temperatura de 25 °C. Se calcula el flujo necesario de agua de refrigeración en Aspen y con el balance de la Ecuación 14, siendo este de 1.800.000 kg/h. En cuanto a su coste, esta agua de refrigeración puede recircular, por lo que solo sería necesario ir añadiendo las pérdidas debidas a purgas, a evaporación y a desvíos.

$$Q_{cond} = m_{NH_3} * \lambda_{cond} = m_{agua} * c_p * \Delta T \quad \text{Ecuación 14}$$

- Pérdidas debido a evaporación: Se produce un 1 % de pérdida de agua de refrigeración por cada incremento de temperatura de 5,6 °C. En este caso, como el incremento de temperatura es de $\Delta T = 25 - 20 = 5$ °C, la pérdida por purga será del 0,89 %. (Smith, 2016 - Chemical Process Design and Integration.)

- Pérdidas por purgas (blowdown, BL): Se calculan a partir de la Ecuación 15.

$$BL = \frac{EL}{CoC-1} \quad \text{Ecuación 15}$$

Donde EL son pérdidas por evaporación (calculadas anteriormente), CoC es el coeficiente del ciclo de concentración, que oscila entre 3 y 7. Se ha tomado un valor intermedio de 5.

- Pérdidas por desvíos (windage, drift): Se considera una pérdida del 0,2 % del caudal de agua de refrigeración. (Smith, 2016 - Chemical Process Design and Integration.)

Para calcular el valor de la corriente de NH₃ utilizada en el proceso de refrigeración, se hace a partir de la Ecuación 16, teniendo en cuenta que se desea una temperatura en la corriente que lleva el extracto y etanol de

8 °C. Se ha obtenido un valor de 29000 kg/h de NH₃. El NH₃ no será necesario reponerlo ya que recircula en el ciclo, solamente las pérdidas causadas que se estiman en un 15 %.(Gosalvitr et al., 2023a)

$$Q_{evap} = m_{extracto} * c_p * \Delta T = m_{NH_3} * \lambda_{evap} \quad \text{Ecuación 16}$$

El proceso consta de un reactor donde se produce la precipitación de los sólidos. En la Tabla 17 se puede observar las reacciones que transcurren en el reactor y la conversión considerada para obtener los sólidos precipitados.

Tabla 17. Reacciones en el reactor (elaboración propia)

REACCIONES	CONVERSIÓN
OGaIA + H₂O → Pectina	1
RhaOS → Rhamnan	0,7494
AraOS → Arabinan	0,0848
GalOS → Galactan	0,7775
GlcOS → Glucan	1

Después del reactor, se utiliza un filtro que separa los sólidos suspendidos del líquido sobrenadante. El filtro consume una energía de 1 a 10 kWh/t de material seco (Piccinno et al., 2016). Se ha estimado un valor de 5,5 kWh/t para calcular el coste.

- Para la simulación del escenario 2, se utiliza también una capacidad de procesamiento de 200 t/día de remolacha azucarera húmeda (García-Velásquez et al., 2023). La planta trabaja 8000 h/año. La corriente de extracto tiene un valor de 200.000 kg/h y se une con una corriente de agua de proceso destilada para producir la dilución 1:3, por lo que la corriente de agua tendrá un valor de 401.824 kg/h. Esta mezcla es impulsada por una bomba que permite su llegada a la membrana. La presión de descarga de la bomba es de 5 bar y hay una presión transmembrana de 10 bar. Para calcular el número de membranas que necesitamos, la membrana seleccionada permite un flujo de 68 m³/h, y el precio de cada membrana oscila entre 1900-2300 \$/membrana (en función de las que se pidan) (Synder Filtration, n.d.). El caudal que entra en la membrana es de 605,27 m³/h, por lo que son necesarias 9 membranas.

La membrana separa la corriente de alimentación en una corriente de permeado y en una corriente de retenido. La corriente de retenido se calcula utilizando el factor de concentración 3, ya que es con el que se han obtenido resultados óptimos. La corriente de retenido es impulsada por otra bomba con una presión de descarga de 4,31 bar, que ha sido

calculada teniendo en cuenta que tendrá un incremento de presiones de 10 bar.

5.3. Diagramas de flujo y descripción.

En la Figura 25 podemos observar la simulación realizada con Aspen Plus versión 14 del escenario 1 de precipitación convencional con etanol, para poder obtener los costes de equipos y servicios auxiliares.

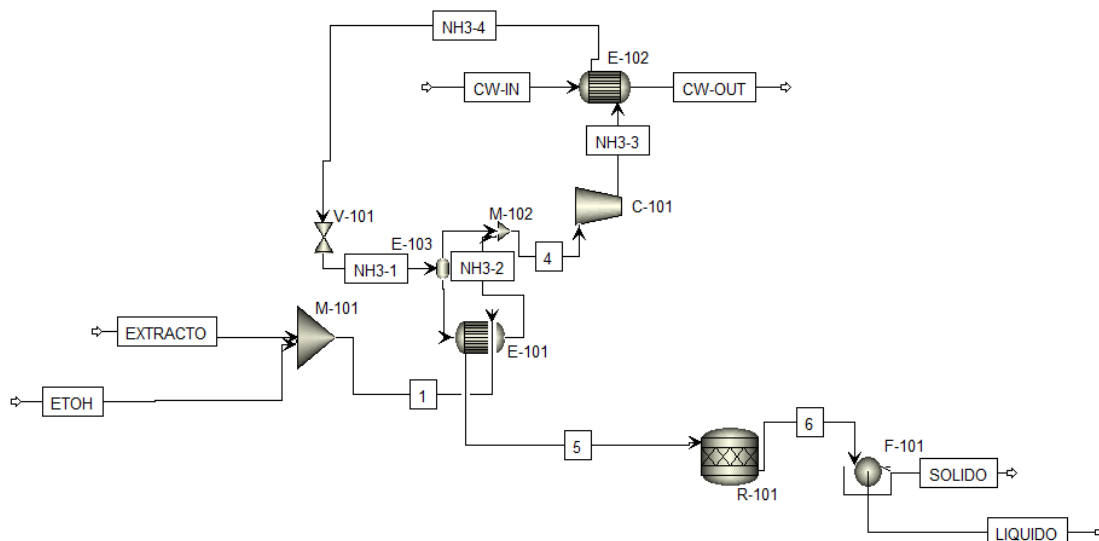


Figura 25. Simulación en Aspen del método convencional de precipitación química con etanol (elaboración propia).

En la Figura 25, hay una corriente de entrada de extracto (EXTRACT) que se mezcla en el mezclador M-101 con una corriente de etanol (ETOH). La corriente mezclada (1) tiene que enfriarse de 25 °C a 8 °C para que se produzca la precipitación de los oligosacáridos. Para enfriar esta corriente, se utiliza un ciclo de refrigeración que consta de un evaporador (E-101), un compresor (C-101), un condensador (E-102) y una válvula de expansión (V-101). El fluido refrigerante que se utiliza es NH₃ y el condensador utiliza agua de refrigeración (CW, cooling water). Una vez que la corriente se enfría, se lleva (5) a un reactor (R-101) en el cual se producirá la precipitación de los sólidos. En la Tabla 17 se pueden observar las reacciones que transcurren en el reactor para obtener los sólidos precipitados (del Amo-Mateos et al., 2022). Después del reactor, la corriente llega a un filtro que va a separar los sólidos del líquido sobrenadante.

Para calcular los costes de este proceso, se tiene en cuenta los costes de los equipos y los servicios auxiliares. Los costes de los equipos se obtienen mediante la simulación en Aspen y los servicios auxiliares se han calculado según referencias.

En la Figura 26 podemos observar la simulación del escenario 2 del proceso de purificación mediante membranas, para poder obtener los costes de equipos y servicios auxiliares.

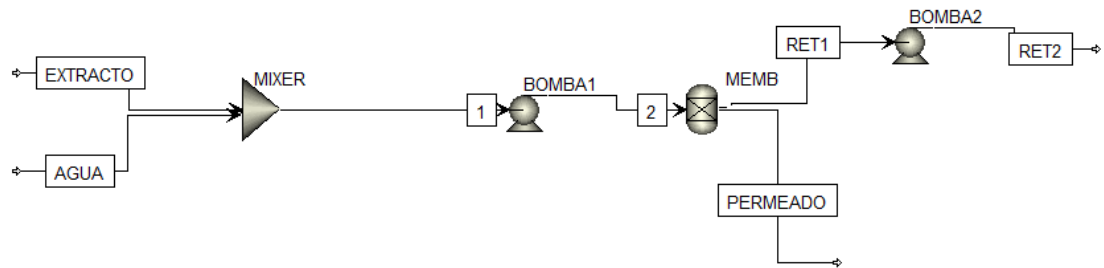


Figura 26. Simulación en Aspen del proceso de purificación mediante membranas (elaboración propia)

En la Figura 26 se observa el proceso de purificación mediante membranas. Se prepara la mezcla de extracto y agua destilada para la experiencia UF1. Esta corriente mezclada (1) es llevada a una bomba que controlará el flujo de entrada a la membrana y la presión de entrada. Una vez la corriente 2 pasa a través de la membrana, se produce la filtración, obteniendo un permeado (monosacáridos) y un retenido (oligosacáridos). El retenido es bombeado con una segunda bomba, con igual TMP, para que se produzca el proceso en continuo.

5.4. Resultados.

5.4.1. Balances de materia y energía. Tabla de corrientes.

Se obtienen los diagramas de flujo de los dos escenarios con Aspen y en las Tablas 18 y 19 se representan los resultados de ambas simulaciones.

Tabla 18. Valores obtenidos del balance de materia para los flujos másicos, P y T^a para el método de precipitación química (elaboración propia).

	1	4	5	6	CW-IN	CW-OUT	ETOH	EXTRACTO	LIQUIDO	NH3-1	MH3-2	NH3-3	NH3-4	SOLIDO
Flujos másicos (kg/h)	619.124	29.000	619.124	619.124	1,8 * 10 ⁶	1,8 * 10 ⁶	419.124	200.000	609.314	29.000	29.000	29.000	29.000	9.809
P (bar)	1	3,98	1	1	1	1	1	1	1	3,98	3,98	13,5	13,5	1
T (°C)	27	-2	8	8	20	25	25	25	8	-2	-2	107	35	8

Tabla 19. Valores obtenidos del balance de materia de los flujos másicos, P y T^a para el método de membranas (elaboración propia).

	1	2	AGUA	EXTRACTO	PERMEADO	RET1	RET2
Flujos másicos (kg/h)	601.824	601.824	401.824	200.000	534.971	66.852,4	66.852,4
P (bar)	1	5	1	1	1	1	4,32
T (°C)	25	25,1	25	25	25,1	25,1	25,2

Por el método de precipitación química se obtiene un 19 % de pectina húmeda, un 38 % de sólidos y un 43 % de etanol. Mediante el uso de membranas, se obtiene un 11,4 % de sólidos y un 88,6 % de agua en la corriente de retenido.

5.4.2. Resultados de la evaluación económica.

Para el estudio económico vamos a utilizar el método de los factores de Lang. El método de Lang es una estimación de costos de capital utilizado en las primeras etapas del diseño de un proyecto. Se basa en la hipótesis de que existe una relación entre el tamaño de la planta (capacidad de producción) y los costes de producción. (Costing and Project Evaluation, n.d.)

Con Aspen Plus se ha realizado un análisis económico de los costes de ejecución del proceso, incluyendo algunos equipos y servicios auxiliares. Otros costes se han calculado manualmente en Excel ya que en ASPEN no se puede obtener todos los costes necesarios.

5.4.2.1. Costes variables (servicios auxiliares y materia prima).

En las Tablas 20 y 21 están recogidos los precios de los servicios auxiliares según las cantidades utilizadas por el método convencional y el % que representa cada servicio auxiliar sobre el total de este coste (Tabla 20) y los servicios auxiliares utilizados en el método de purificación con membranas (Tabla 21).

Tabla 20. Costes variables (servicios auxiliares y materia prima) del método convencional (elaboración propia).

	Unidades	Cantidad	Precio/ud	Precio/año (M€)	%	Referencias
NH ₃	kg/h	4.350,00	2,18	75,73	19,61 %	(Gosalvitr et al., 2023b)
Electricidad	kW	2.003,08	0,10	1,61	0,45 %	(Statistic_id, 2023)
Agua de refrigeración	kg/h	23.639,44	0,000062	0,018	0,0031 %	(Arfelli et al., 2023)
EtOH	kg/h	41.912,40	0,74	249,46	64,6 %	(Dávila et al., 2015)
SBP	kg/h	83.333,33	0,089	59,33	15,37 %	(POBALLE, n.d.)
Total				386,15		

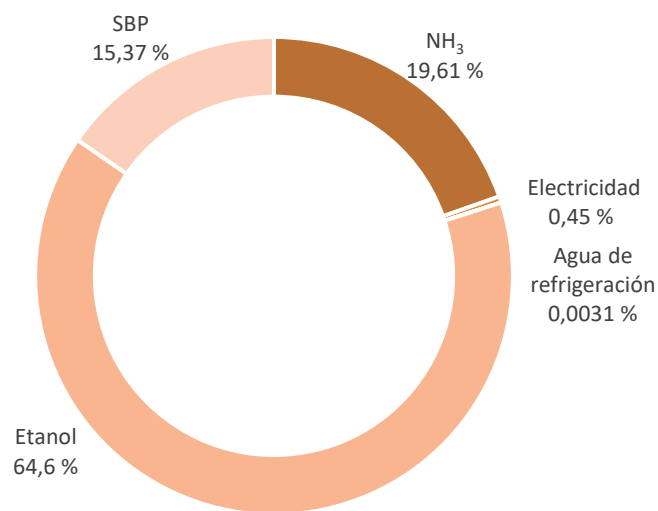
Tabla 21. Costes variables (servicios auxiliares y materia prima) del método de purificación por membranas (elaboración propia).

	Unidades	Cantidad	Precio/ud	Precio/año (M€)	%	Referencia
Agua de proceso	m ³ /min	6,74	0,065	0,21	0,35	(Arfelli et al., 2023)
Electricidad	kw	90,16	0,10	0,072	0,12	(Statistic_id, 2023)
SBP	kg/h	83.333,33	0,089	59,33	99,5	(POBALLE, n.d.)
Total				59,62		

Comparando la Tabla 20 y Tabla 21, se llega a la conclusión de que hay mayor coste de servicios auxiliares en el método convencional que en el método mediante membranas. En el escenario 1 de precipitación química, el mayor coste se debe al consumo de etanol (64,6 % del coste total de servicios auxiliares y materia prima), mientras que en el escenario 2 con uso de membranas, la mayor contribución está asociada al coste de la materia prima (99,5 %)

En la Figura 27 se representan estos servicios auxiliares para poder compararlos.

a)



b)

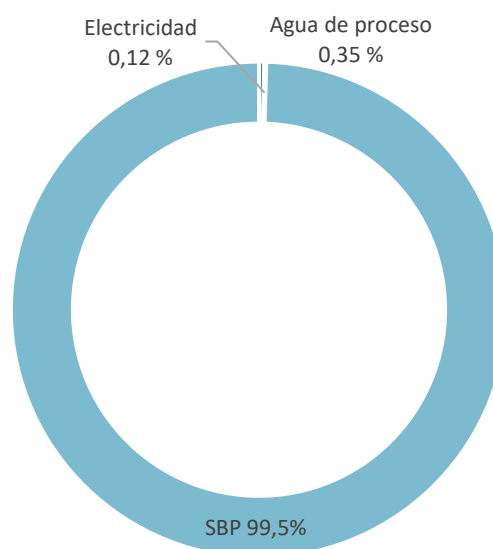


Figura 27. Representación de los costes variables (servicios auxiliares y materia prima) para el método convencional (a) y para el método de membranas (b) (elaboración propia).

En la Figura 27 se observa que el mayor coste en cuanto a servicios auxiliares en el método convencional (Representación a)) es el etanol, seguido del amoniaco y del SBP. El resto de los servicios auxiliares son prácticamente despreciables en cuanto a costes. En la Figura 27 también se deduce que el mayor coste variable en el método de membranas (Representación b)) es de la materia prima de SBP.

5.4.2.2. Coste de equipos.

En la Tabla 22 se recoge el precio de los equipos utilizados en el proceso convencional, considerando que el material de construcción de estos equipos es acero inoxidable 316. En la Tabla 23 se recoge el precio de los equipos utilizados en el proceso de purificación por membranas

Tabla 22. Coste de equipos en el proceso convencional (elaboración propia).

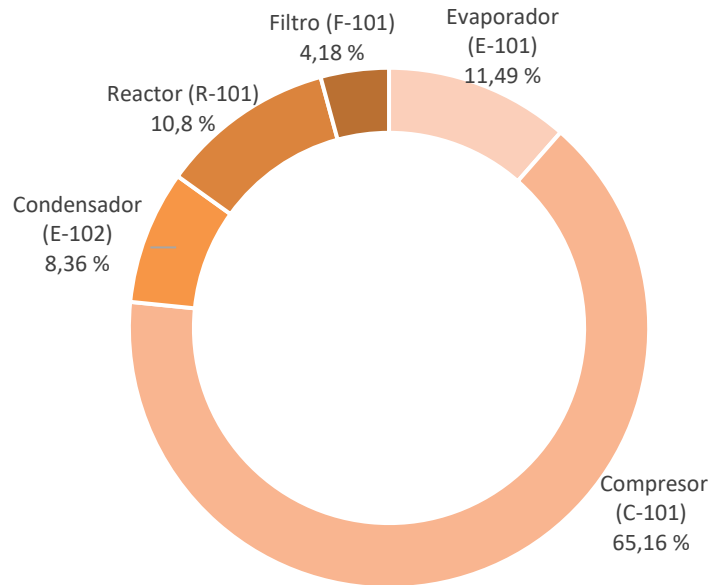
Equipo	Nomenclatura	Precio (M€)	Vida útil estimada (años)
Evaporador	E-101	0,33	20
Compresor	C-101	1,87	20
Condensador	E-102	0,24	20
Reactor	R-101	0,31	20
Filtro	F-101	0,12	20
Total		2,87	

Tabla 23. Coste de equipo en el método de purificación con membranas (elaboración propia).

Equipo	Nomenclatura	Cantidad	Precio total (M€)	Vida útil estimada (años)
Membranas	MEMBRANA	9	0,019	20
Bomba	BOMBA	1	0,058	10
Bomba	BOMBA2	1	0,016	10
Total			0,094	

Comparando la Tabla 22 y la Tabla 23, hay mayor coste en equipos en el método convencional que en el método de membranas. En la Figura 28 se representa el coste en equipos por el método convencional (c)) y por el método de membranas (d)).

c)



d)

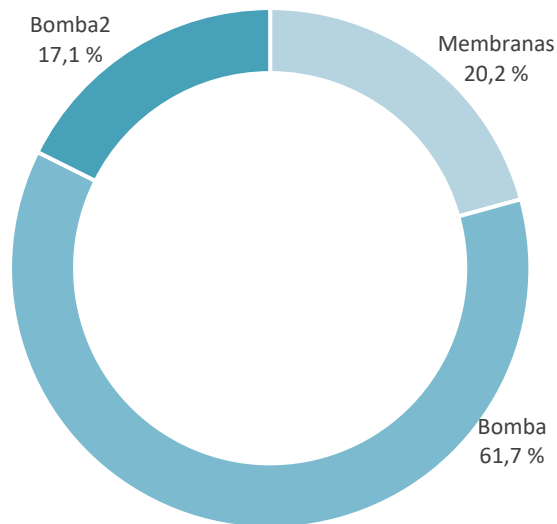


Figura 28. Representación del coste de equipos para el método convencional (c) y para el método de membranas (d))

En la Figura 28 se observa que para el método convencional (Representación c)), el equipo que mayor coste supone es el compresor, perteneciente al ciclo de refrigeración, seguido del evaporador y del reactor. En general, todos los equipos que pertenecen a este proceso tienen un elevado coste. Para el método de membranas (Representación d)), el equipo de mayor coste es la bomba de

alimentación a la membrana. Individualmente, es más caro el precio de las bombas que el de las membranas.

En conclusión, se puede observar comparando las Tablas 20 y 21 que el coste de servicios auxiliares al año es mayor en el método convencional de precipitación química con etanol que en el método de filtración por membranas. Comparando las Tablas 22 y 23, se observa que el coste en equipos también es mayor en el método convencional, de tal manera, que a nivel económico es más ventajoso el uso de purificación mediante membranas.

5.4.2.3. Coste total.

Se van a comparar ambos métodos utilizando los factores de Lang. Este método calcula el coste de compra de equipos (PCE), el coste físico de la planta (PPC), que incluye montaje de equipos, tubería e instrumentación, entre otros. También se calcula el coste de capital fijo (FCC) y el coste de inversión total (TIC), utilizando las siguientes ecuaciones.

$$PPC = PCE * 3,15 \quad \text{Ecuación 17}$$

$$FCC = PPC * 1,40 \quad \text{Ecuación 18}$$

$$TIC = FCC * 1,05 \quad \text{Ecuación 19}$$

Donde 3,15, 1,40 y 1,05 son los factores de Lang (f) para procesos fluido-sólido.

Para obtener los costes por el método de los factores de Lang, se multiplica el coste de los equipos (PCE) por el factor (f) correspondiente, como en la ecuación:

$$\text{Coste} = PCE * f_{\text{coste}} \quad \text{Ecuación 20}$$

En la Tabla 24 también se comparará el coste físico total de la planta (PPC), coste de inversión total (CTI) y el coste de producción del retenido/kg.

Tabla 24. Comparación del método de purificación por precipitación química con el de membranas mediante los factores de Lang (elaboración propia).

Método	Producción de retenido (t/año)	PCE (M€)	PPC (M€)	TIC (M€)	FCC (M€)	Coste de producción (€/kg)
Precipitación química	$7,85 * 10^7$	2,88	9,06	13,31	12,68	9,24
Membranas	$5,35 * 10^8$	0,094	0,29	0,43	0,43	0,243

En la Tabla 24, se puede comparar el método de precipitación química y el de membranas. Se obtiene mayor producción de retenido mediante el método de membranas ($5,35 * 10^8$ t/año) en un coste de producción menor, por lo cual, es mejor opción la utilización del método de purificación mediante membranas.

En el escenario de precipitación con etanol se obtiene un coste de producción de 9,24 €/kg de POS húmedo (38% materia seca obtenida en el proceso), y para el segundo escenario de membranas, el coste de producción es de 0,24 €/kg de retenido con una concentración de 92,9 g/L de POS (11,4% de materia seca obtenida en el proceso).

El resultado de que el coste de producción sea mayor por el método convencional es esperado, ya que este escenario tiene asociado un mayor coste de servicios auxiliares y equipos necesarios.

6. CONCLUSIONES.

En el presente Trabajo de Fin de Grado se ha realizado el estudio de la recuperación y purificación de oligosacáridos (OS) presentes en extractos vegetales, utilizando de la tecnología de membranas (diafiltración y ultrafiltración). La materia prima empleada es la pulpa de remolacha azucarera.

Las principales conclusiones del TFG de acuerdo con los objetivos establecidos son:

- 1) Se ha realizado un estudio bibliográfico, seleccionando como **materia prima la pulpa de remolacha azucarera (SBP)** ya que es rica en pectina (15-25%), por lo que es ideal para la obtención de pectooligosacáridos.

Además, se ha seleccionado la **extracción con microondas** para la obtención de oligosacáridos presentes en la pulpa de remolacha azucarera debido a que se trata de una tecnología rápida, eficiente, medioambientalmente sostenible y con un rendimiento elevado.

Para el proceso de recuperación y purificación se ha seleccionado el **uso de membranas**, ya que emplea una menor cantidad de productos químicos en comparación al método convencional, y el uso de membranas supone un menor coste en equipos y en servicios auxiliares que la precipitación química.

- 2) Se ha llevado a cabo la experimentación a **escala de laboratorio** para estudiar la etapa de **dialfiltración y de la ultrafiltración** para la recuperación y purificación de oligosacáridos. Para la diafiltración, se ha analizado el efecto de tamaño de membrana de 1 kDa y de 3 kDa, llegando a la conclusión de que la membrana de 3 kDa permite similares eliminaciones de monosacáridos y compuestos de degradación, manteniendo los POS, pero en tiempos más cortos. La ultrafiltración se ha realizado empleando diferentes factores de concentración, concluyendo que, a mayor factor de concentración, mejor eliminación de monómeros y de compuestos de degradación, y mayor concentración de POS en el retenido.

Según los resultados obtenidos, conviene realizar únicamente **una etapa de ultrafiltración partiendo de un extracto con una dilución 1:3**.

El **retenido óptimo**, obtenido tras una única etapa de UF con **membrana de 3 kDa a partir de un extracto diluido 1:3 y empleando un factor de concentración igual a 3**, presenta una concentración elevada de **POS (92,2 g/L)**, con tan solo 1,5 g/L de monómeros y 0,05 g/L de compuestos de degradación.

- 3) Los **modelos de ensuciamiento** tienen sentido únicamente para la etapa de UF. Los ajustes de estos modelos han sido buenos ya que los **coeficientes de regresión** se encuentran en el **intervalo 0,9139-0,9784** en todos los casos, y la desviación de los flujos de permeado experimentales y los obtenidos con los modelos es inferior al 13%.

En los experimentos realizados sin dilución, es decir, mayor concentración en la alimentación, el tiempo de operación es mayor ya que la membrana se va

ensuciando según transcurre el experimento. Esto conlleva, un menor flujo circundante a través de la membrana y un aumento de las constantes de ensuciamiento y de la resistencia total.

- 4) Se han **dimensionado los equipos para una planta industrial de capacidad de operación de 200 t/d**. Se ha comparado el precio de una planta de un proceso convencional de precipitación química con etanol para la purificación de oligosacáridos, con el método mediante tecnología de membranas. Se llega a la conclusión de que el escenario de tecnología de membranas es más óptimo debido a que tiene un menor coste de equipos (0,094 M€) frente al proceso convencional (2,87 M€). En cuanto a los costes variables (servicios auxiliares y materia prima), también resulta más favorable el empleo de membranas (59,62 M€) frente a la precipitación química (386,15 M€). Esta gran diferencia de costes, indica que las técnicas convencionales de recuperación son más costosas que las nuevas tecnologías.

Se ha realizado la estimación del **coste total de la planta** mediante el método de los factores de Lang, obteniendo un coste total de inversión para el **escenario 1 (convencional) de 13,31 M€**, frente a los **0,43 M€ para el escenario 2 (membranas)**. El coste de producción por el método convencional es de 9,24 €/kg de POS húmedo, mientras que, mediante el uso de membranas, es de 0,243 €/kg de retenido rico en POS.

En resumen, la **tecnología de membranas** se presenta como una opción prometedora, y **técnica y económicamente viable** para la **recuperación y concentración de los POS presentes en extractos de residuos vegetales**.

7. BIBLIOGRAFÍA.

- 7 procesos industriales que utilizan filtros líquidos. (n.d.). Retrieved June 3, 2024, from <https://blog.bhp.com.mx/filtros-liquidos-procesos-industriales>
- Aplicacion+de+modelos+de+filtracion+y+ensuciamiento+en+biorreactores+de+membrana+usados+para+depuracion+de+aguas+residuales. (n.d.).
- Arauzo, P. J., Lucian, M., Du, L., Olszewski, M. P., Fiori, L., & Kruse, A. (2020). Improving the recovery of phenolic compounds from spent coffee grounds by using hydrothermal delignification coupled with ultrasound assisted extraction. *Biomass and Bioenergy*, 139. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2020.105616>
- Arfelli, F., Maria Pizzone, D., Cespi, D., Ciacci, L., Ciriminna, R., Salvatore Calabrò, P., Pagliaro, M., Mauriello, F., & Passarini, F. (2023). Prospective life cycle assessment for the full valorization of anchovy fillet leftovers: The LimoFish process. *Waste Management*, 168, 156–166. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2023.06.002>
- Azucarera cumple una década secando la pulpa de remolacha al sol y reduce más de 210.000 toneladas de dióxido de carbono – Azucarera. (n.d.). Retrieved June 4, 2024, from <https://www.azucarera.es/azucarera-cumple-una-decada-secando-la-pulpa-de-remolacha-al-sol-y-reduce-mas-de-210-000-toneladas-de-dioxido-de-carbono/>
- Babbar, N., Dejonghe, W., Gatti, M., Sforza, S., & Elst, K. (2016). Pectic oligosaccharides from agricultural by-products: production, characterization and health benefits. In *Critical Reviews in Biotechnology* (Vol. 36, Issue 4, pp. 594–606). Taylor and Francis Ltd. <https://doi.org/10.3109/07388551.2014.996732>
- Baldasso, C., Silvestre, W. P., Silveira, N., Vanin, A. P., Cardozo, N. S. M., & Tessaro, I. C. (2022). Ultrafiltration and diafiltration modeling for improved whey protein purification. *Separation Science and Technology* (Philadelphia), 57(12), 1926–1935. <https://doi.org/10.1080/01496395.2021.2021424>
- Belorkar, S. A., & Gupta, A. K. (2016). Oligosaccharides: A boon from nature's desk. In *AMB Express* (Vol. 6, Issue 1). Springer Verlag. <https://doi.org/10.1186/s13568-016-0253-5>
- Casas-Orozco, D., Villa, A. L., Bustamante, F., & González, L. M. (2015). Process development and simulation of pectin extraction from orange peels. *Food and Bioproducts Processing*, 96, 86–98. <https://doi.org/10.1016/j.fbp.2015.06.006>

- Chemat, F., Zill-E-Huma, & Khan, M. K. (2011). Applications of ultrasound in food technology: Processing, preservation and extraction. *Ultrasonics Sonochemistry*, 18(4), 813–835. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2010.11.023>
- Chen, Y. jing, Sui, X., Wang, Y., Zhao, Z. hui, Han, T. hong, Liu, Y. jun, Zhang, J. ning, Zhou, P., Yang, K., & Ye, Z. hong. (2024). Preparation, structural characterization, biological activity, and nutritional applications of oligosaccharides. In *Food Chemistry: X* (Vol. 22). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.fochx.2024.101289>
- Colina, R., Primera, J., Ysambertt, F., Plaza, E., Huerta, L., Sector, P., & Viejo, V. (2013). Evaluación de la extracción con microondas de la materia orgánica presente en geles triturados sintetizados por la vía de los atranos. *Revista Técnica de La Facultad de Ingeniería Universidad Del Zulia*, 36(1), 38–44. http://ve.scielo.org/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0254-07702013000100006&lng=es&nrm=iso&tlng=es
- Costing and Project Evaluation. (n.d.).
- Ćwirko, K., Tomczak, E., & Szaniawska, D. (2018). Membrane fouling in the ultrafiltration of water-protein-sodium chloride model systems. *Chemical and Process Engineering - Inzynieria Chemiczna i Procesowa*, 39(2), 185–196. <https://doi.org/10.24425/119108>
- Dávila, J. A., Rosenberg, M., & Cardona, C. A. (2015). Techno-economic and Environmental Assessment of p-Cymene and Pectin Production from Orange Peel. *Waste and Biomass Valorization*, 6(2), 253–261. <https://doi.org/10.1007/s12649-014-9339-y>
- De Ciencias, F. (n.d.). Síntesis e identificación de oligosacáridos derivados de lactosa y lactulosa a partir de permeado de suero de quesería.
- del Amo-Mateos, E., Cáceres, B., Coca, M., Teresa García-Cubero, M., & Lucas, S. (2024). Recovering rhamnogalacturonan-I pectin from sugar beet pulp using a sequential ultrasound and microwave-assisted extraction: Study on extraction optimization and membrane purification. *Bioresource Technology*, 394. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2023.130263>
- del Amo-Mateos, E., López-Linares, J. C., García-Cubero, M. T., Lucas, S., & Coca, M. (2022). Green biorefinery for sugar beet pulp valorisation: Microwave hydrothermal processing for pectooligosaccharides recovery and biobutanol production. *Industrial Crops and Products*, 184. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2022.115060>
- del Amo-Mateos, E., Pérez, R., Merino, A., Lucas, S., García-Cubero, M. T., & Coca, M. (2024). Rhamnogalacturonan–I pectin and derived oligosaccharides obtained from sugar beet pulp and discarded red beetroot: Characterization and

comparative study of their antioxidant and prebiotic properties. *Food Hydrocolloids*, 152. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2024.109955>

Dranca, F., Talón, E., Vargas, M., & Oroian, M. (2021). Microwave vs. conventional extraction of pectin from *Malus domestica* 'Fălticeni' pomace and its potential use in hydrocolloid-based films. *Food Hydrocolloids*, 121. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2021.107026>

EXTRACCIÓN DE PECTINA DE RESIDUOS DE CÁSCARA DE NARANJA POR HIDRÓLISIS ÁCIDA ASISTIDA POR MICROONDAS (HMO). (n.d.). Retrieved June 15, 2024, from http://www.scielo.org.bo/scielo.php?pid=S2518-44312015000100007&script=sci_arttext

Extracción por microondas para análisis - Milestone - Helping Chemists. (n.d.). Retrieved May 30, 2024, from <https://www.milestonesrl.com/es/productos/extraccion-por-microondas-para-analisis>

Fishman, M. L., Chau, H. K., Cooke, P. H., & Hotchkiss, A. T. (2008). Global structure of microwave-assisted flash-extracted sugar beet pectin. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 56(4), 1471–1478. <https://doi.org/10.1021/jf072600o>

García-Velásquez, C., & van der Meer, Y. (2023). Mind the Pulp: Environmental and economic assessment of a sugar beet pulp biorefinery for biobased chemical production. *Waste Management*, 155, 199–210. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2022.10.038>

Gharibzahedi, S. M. T., Smith, B., & Guo, Y. (2019a). Pectin extraction from common fig skin by different methods: The physicochemical, rheological, functional, and structural evaluations. *International Journal of Biological Macromolecules*, 136, 275–283. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2019.06.040>

Gharibzahedi, S. M. T., Smith, B., & Guo, Y. (2019b). Pectin extraction from common fig skin by different methods: The physicochemical, rheological, functional, and structural evaluations. *International Journal of Biological Macromolecules*, 136, 275–283. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2019.06.040>

Gosalvitr, P., Cuéllar-Franca, R. M., Smith, R., & Azapagic, A. (2023a). An environmental and economic sustainability assessment of coffee production in the UK. *Chemical Engineering Journal*, 465. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2023.142793>

Gosalvitr, P., Cuéllar-Franca, R. M., Smith, R., & Azapagic, A. (2023b). An environmental and economic sustainability assessment of coffee production in the UK. *Chemical Engineering Journal*, 465. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2023.142793>

- Hamidon, N. H., & Zaidel, D. N. A. (2017). Effect of extraction conditions on pectin yield extracted from sweet potato peels residues using hydrochloric acid. *Chemical Engineering Transactions*, 56, 979–984. <https://doi.org/10.3303/CET1756164>
- ISP – Instituto de Procesos Sostenibles de la UVA. (n.d.). Retrieved June 20, 2024, from <https://isp.uva.es/>
- Karbuz, P., & Tugrul, N. (2021). Microwave and ultrasound assisted extraction of pectin from various fruits peel. *Journal of Food Science and Technology*, 58(2), 641–650. <https://doi.org/10.1007/s13197-020-04578-0>
- Kute, A. B., Mohapatra, D., Kotwaliwale, N., Giri, S. K., & Sawant, B. P. (2020). Characterization of Pectin Extracted from Orange Peel Powder using Microwave-Assisted and Acid Extraction Methods. *Agricultural Research*, 9(2), 241–248. <https://doi.org/10.1007/s40003-019-00419-5>
- Kyllönen, H. M., Pirkonen, P., & Nyström, M. (2005). Membrane filtration enhanced by ultrasound: A review. In *Desalination* (Vol. 181, Issues 1–3, pp. 319–335). <https://doi.org/10.1016/j.desal.2005.06.003>
- La extracción por ultrasonidos y su principio de funcionamiento. (n.d.). Retrieved May 30, 2024, from <https://www.hielscher.com/es/ultrasonic-extraction-and-its-working-principle.htm>
- Liew, S. Q., Ngoh, G. C., Yusoff, R., & Teoh, W. H. (2018). Acid and Deep Eutectic Solvent (DES) extraction of pectin from pomelo (*Citrus grandis* (L.) Osbeck) peels. *Biocatalysis and Agricultural Biotechnology*, 13, 1–11. <https://doi.org/10.1016/j.bcab.2017.11.001>
- Martínez, M., Gullón, B., Yáñez, R., Alonso, J. L., & Parajó, J. C. (2010). Kinetic assessment on the autohydrolysis of pectin-rich by-products. *Chemical Engineering Journal*, 162(2), 480–486. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2010.05.048>
- Miranda, I. J. (n.d.). TÉCNICAS BÁSICAS DE SEPARACIÓN Y PURIFICACIÓN EN QUÍMICA ORGÁNICA. <https://www.sophicol.org>
- Moreno FJ, Carrero-Carralero C, Hernández-Hernández O, & Sanz ML. (n.d.). CHAPTER 13. FRACTIONATION OF FOOD BIOACTIVE OLIGOSACCHARIDES.
- Münnich, M., Khiaosa-ard, R., Klevenhusen, F., Hilpold, A., Khol-Parisini, A., & Zebeli, Q. (2017). A meta-analysis of feeding sugar beet pulp in dairy cows: Effects on feed intake, ruminal fermentation, performance, and net food production. *Animal Feed Science and Technology*, 224, 78–89. <https://doi.org/10.1016/j.anifeedsci.2016.12.015>

- Muñoz-Almagro, N., Prodanov, M., Wilde, P. J., Villamiel, M., & Montilla, A. (2020). Obtainment and characterisation of pectin from sunflower heads purified by membrane separation techniques. *Food Chemistry*, 318. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2020.126476>
- Muñoz-Almagro, N., Valadez-Carmona, L., Mendiola, J. A., Ibáñez, E., & Villamiel, M. (2019). Structural characterisation of pectin obtained from cacao pod husk. Comparison of conventional and subcritical water extraction. *Carbohydrate Polymers*, 217, 69–78. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2019.04.040>
- Oligosacáridos: qué son, características, tipos, funciones, aplicaciones. (n.d.). Retrieved June 5, 2024, from <https://www.lifeder.com/oligosacaridos/>
- Piccinno, F., Hischer, R., Seeger, S., & Som, C. (2016). From laboratory to industrial scale: a scale-up framework for chemical processes in life cycle assessment studies. *Journal of Cleaner Production*, 135, 1085–1097. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2016.06.164>
- Polysaccharides and Oligosaccharides Market Share - 2034. (n.d.-a). Retrieved July 4, 2024, from <https://www.factmr.com/report/427/polysaccharides-oligosaccharides-market>
- Polysaccharides and Oligosaccharides Market Share - 2034. (n.d.-b). Retrieved July 24, 2024, from <https://www.factmr.com/report/427/polysaccharides-oligosaccharides-market>
- Prakash Maran, J., Sivakumar, V., Thirugnanasambandham, K., & Sridhar, R. (2013). Optimization of microwave assisted extraction of pectin from orange peel. *Carbohydrate Polymers*, 97(2), 703–709. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2013.05.052>
- Prakash Maran, J., Sivakumar, V., Thirugnanasambandham, K., & Sridhar, R. (2014). Microwave assisted extraction of pectin from waste *Citrullus lanatus* fruit rinds. *Carbohydrate Polymers*, 101(1), 786–791. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2013.09.062>
- Pulpa de Remolacha Granulada - POBALLE. (n.d.-a). Retrieved July 13, 2024, from <https://poballe.com/producto/pulpa-de-remolacha-granulada/>
- Pulpa de Remolacha Granulada - POBALLE. (n.d.-b). Retrieved June 21, 2024, from <https://poballe.com/producto/pulpa-de-remolacha-granulada/>
- ¿Qué es la filtración por membrana? | Alfa Laval. (n.d.). Retrieved June 14, 2024, from <https://www.alfalaval.es/productos-y-soluciones/separacion/membranas/que-es-filtracion-por-membrana/>

¿Qué son las membranas y cuántos tipos hay? | iAgua. (n.d.). Retrieved June 29, 2024, from <https://www.iagua.es/respuestas/que-son-membranas-y-como-funciona-tratamiento-agua-membranas>

Reichembach, L. H., & de Oliveira Petkowicz, C. L. (2020). Extraction and characterization of a pectin from coffee (*Coffea arabica* L.) pulp with gelling properties. *Carbohydrate Polymers*, 245. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2020.116473>

Remolacha azucarera. (n.d.). Retrieved June 18, 2024, from https://www.mapa.gob.es/en/agricultura/temas/producciones-agricolas/cultivos-herbaceos/remolacha-azucarera/informacion_general_remolacha_azucarera.aspx

Separation of Functional Molecules in Food by Membrane Technology. (n.d.).

Smith, 2016 - Chemical process design and integration. (n.d.).

Spinella, M. E., María, ;, Fernández, B., Nolasco, S. M., & Karina De Figueiredo, A. (n.d.). VIII CAIQ2015 y 3 JASP EXTRACCIÓN DE ACEITE ASISTIDA POR ULTRASONIDO DE GRANOS DE GIRASOL ALTO ESTEÁRICO ALTO OLEICO.

statistic_id1002941_average-annual-electricity-price-spain-2010-2023. (n.d.).

Tamaño del mercado de oligosacáridos, participación, tendencia, crecimiento, 2024-2032. (n.d.). Retrieved July 24, 2024, from <https://www.businessresearchinsights.com/es/market-reports/oligosaccharide-market-113769>

TFMObtencionPOS. (n.d.).

Tipos de membranas de filtración y posibles configuraciones | Condorchem Enviro Solutions. (n.d.). Retrieved June 29, 2024, from <https://condorchem.com/es/blog/tratamiento-de-aguas-residuales-tipos-de-membranas-de-filtracion-y-posibles-configuraciones/>

Torrestiana, B., Balderas, L., Brito De La Fuente, E., & Lencki, R. (n.d.). ULTRAFILTRACION-PRECIPITACION: UNA ALTERNATIVA PARA LA RECUPERACIÓN DE BIOPOLIMEROS.

Torres-Valenzuela, L. S., Serna-Jiménez, J. A., Pinto, V., Vargas, D., Torres-Valenzuela, L. S., Serna-Jiménez, J. A., Pinto, V., & Vargas, D. (2020). Evaluación de condiciones de extracción asistida por ultrasonido de compuestos bioactivos de cáscara de pitahaya amarilla. *Revista Lasallista de Investigación*, 17(1), 70–83. <https://doi.org/10.22507/RLI.V17N1A6>

Ultrafiltración - J. Huesa Water Technology - Tratamiento de aguas. (n.d.). Retrieved June 3, 2024, from <https://jhuesa.com/tecnologias/ultrafiltracion>

Universitario, M., Hidrología, E. N., Gestión, Y., & Hídricos, D. R. (n.d.). TECNOLOGÍA DE MEMBRANAS. PRIMERAS CONSIDERACIONES PARA EL DISEÑO DE UNA PLANTA DE RECICLAJE DE MEMBRANAS DE OI MEMBRANE TECHNOLOGY. FIRST CONSIDERATIONS FOR THE DESIGN OF AN RO MEMBRANE RECYCLING PLANT.

Valorización de residuos agroalimentarios - ATRIA Innovation. (n.d.). Retrieved June 4, 2024, from <https://atriainnovation.com/blog/valorizacion-de-residuos-agroalimentarios/>

Voragen, A. G. J., Coenen, G. J., Verhoef, R. P., & Schols, H. A. (2009). Pectin, a versatile polysaccharide present in plant cell walls. *Structural Chemistry*, 20(2), 263–275. <https://doi.org/10.1007/s11224-009-9442-z>

Voragen, Fons., Schols, Henk., & Visser, Richard. (2003). *Advances in Pectin and Pectinase Research*. 504.

VT MAX (PES 3,000Da). (n.d.). www.synderfiltration.com

Wang, W., Ma, X., Xu, Y., Cao, Y., Jiang, Z., Ding, T., Ye, X., & Liu, D. (2015). Ultrasound-assisted heating extraction of pectin from grapefruit peel: Optimization and comparison with the conventional method. *Food Chemistry*, 178, 106–114. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2015.01.080>

Yan, F., Tian, S., Chen, H., Gao, S., Dong, X., & Du, K. (2022). Advances in xylooligosaccharides from grain byproducts: Extraction and prebiotic effects. In *Grain and Oil Science and Technology* (Vol. 5, Issue 2, pp. 98–106). KeAi Communications Co. <https://doi.org/10.1016/j.gaost.2022.02.002>

Yordanov, D. (n.d.). Preliminary study of the efficiency of ultrafiltration treatment of poultry slaughterhouse wastewater. <https://www.researchgate.net/publication/264853093>

Yue, Y., Wang, B., Xi, W., Liu, X., Tang, S., Tan, X., Li, G., Huang, L., Liu, Y., & Bai, J. (2023). Modification methods, biological activities and applications of pectin: A review. In *International Journal of Biological Macromolecules* (Vol. 253). Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2023.127523>